HAL open science

# Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman

Ludivine Chauviere

**To cite this version:**

Ludivine Chauviere. Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2011. Français. NNT : . tel-00643775

**HAL Id: tel-00643775**

**https://theses.hal.science/tel-00643775**

Submitted on 22 Nov 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Université Paris Diderot (Paris 7)

**Ecole doctorale : ED107**

## DOCTORAT

Physique

LUDIVINE CHAUVIERE

# Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman

Soutenue le 27/10/2011

**Jury**

| | |
|---|---|
| Véronique BROUET | Rapporteur |
| Anthony CARRINGTON | Rapporteur |
| Alain SACUTO | Directeur de Thèse |
| Yann GALLAIS | Co-directeur de Thèse |
| Jean-Pascal BRISON | Président du Jury |
| Indranil PAUL | Examinateur |
| Yvan SIDIS | Examinateur |

# Remerciements

Une thèse représente beaucoup de travail et d'investissement et je tiens à remercier tous ceux qui y ont contribuée et qui m'ont soutenu durant ces trois années. Ce fut une forte expérience scientifique et personnelle.

Je commencerais par remercier les rapporteurs de ma thèse, Véronique Brouet pour son enthousiasme au vue de mon travail et Anthony Carrington pour ses propos judicieux, ainsi que les membres de mon jury, Yvan Sidis qui pousse mon travail vers une analyse plus rigoureuse, Indranil Paul qui a parfaitement joué son rôle de théoricien et Jean-Pascal Brison, le président du jury, qui a apporté un regard extérieur tout à fait instructif.

Si je devais ne remercier qu'une seule personne, ce serait Yann, qui a encadré ma thèse et amené ce travail aussi loin dans l'étude de ces systèmes, où tout était à découvrir. Il a su m'apporter, me porter et me supporter au jour le jour, en gardant confiance et patience (enfin, je crois !). Je remercie aussi très sincèrement Alain, grâce à qui je suis allée en Nouvelle-Zélande me former dans le domaine de la supraconductivité et qui m'a ensuite accueilli dans son équipe de recherche. Un grand merci à Maximilien, toujours disponible pour aider, écouter, et blaguer ! Tu es vraiment quelqu'un qui gagne à être connu et qu'on apprécie d'avoir dans son entourage même si ton rationnement des gâteaux au goûter est cruel... Je remercie aussi Marie-Aude, qui s'est dévoilée de plus en plus tout au long de ces trois ans.

Mes remerciements vont à l'ensemble du Laboratoire MPQ. Merci à Sylvie Rousset puis Carlo Sirtori de m'avoir accueilli au sein du laboratoire MPQ. Merci à Anne pour sa grande gentillesse et sa disponibilité (et ses bonbons !), à Joëlle et Kounvary pour la gestion des missions et des frais de l'équipe, et à Patrick pour toutes les pièces qu'il a usiné pour l'équipe.

Je remercie les collaborateurs, et tout particulièrement Dorothée Colson, qui a synthétisé et caractérisé les échantillons. Elle a fait preuve de beaucoup d'attentions à mon égard, et elle est une source de précieux conseils et de discussions scientifiques intéressantes. Je remercie également Florence Rullier-Albenque, Henri Alloul, Julien Bobroff pour notre collaboration et les discussions très fructueuses qui ont abouti à une large gamme de résultats sur des mêmes composés. Je remercie Ricardo Lobo, avec qui on ne s'ennuie pas en conférence et que je vais rejoindre dans le cadre de mon travail d'ATER. Je souhaite aussi remercier le GDR MICO pour m'avoir fait rencontrer la communauté 'supra' française et toutes les personnes avec qui j'ai pu discuter en conférence et qui m'ont apporté un peu de lumière sur la physique des pnictures de fer.

J'adresse spécialement mes remerciements à Pauline, collègue attentionnée et patiente, sur qui on peut toujours compter. La thèse n'aurait vraiment pas été pareille sans elle et je

lui dois un grand merci pour tous ces moments partagés ! Un autre gros merci à Seb, qui a fait durer le plaisir en restant un peu plus au labo. Je remercie également tous les thésards pour cette ambiance très sympa de travail. Merci à Nico, toujours présent pour une bonne séance de bavardages sur des sujets en tous genres. Je remercie Xavier, Simon toujours partant pour une petite soirée, Quentin et son Mölkky. Et merci à tous ceux qui ont fait du MPQ un lieu de travail agréable et convivial, Erwan, Romain, Sébastien Rémoville, Jean, Carole, Daria, Elsa, Aurore, Paolo, Yannick, Mehrnoush, Ariane, Anna, Aymerick, David Barate, les Pierre, Robert, Luc, Juan, Alexandre Baksic, Pierre Nataf, Philippe Petit, Loïc, David Parrain, Alexandre Delga, Marc, Christopher, Benjamin, Brice ... et j'en oublie mais merci à tous pour ces pauses et autres pots ou sorties qui redonnent du courage quand il faut aller travailler.

Je remercie mes amis, qui ont suivi de près ou de loin mon parcours. Je tiens à remercier tout particulièrement mes amis physiciens rencontrés au Master, au parcours parfois parallèle, J.D, Yannis, David Agent Mulet, Filou, Loïg, Juliana, et ceux avec qui j'ai partagé mes années facs, Camille (et ses princesses Fannie et Manon), Keyan, Mathilde, Maxime, Charles, Florent et Natacha. Je remercie sincèrement tous ceux avec qui j'ai partagé tant de moments de détente et de bonne humeur, qui permettent de se vider la tête quand la physique devient trop compliquée.

Merci à mon Xavier... Toujours présent, toujours au top, toi seul tu sais me redonner confiance et tout plein de courage.

Pour finir, je remercie profondément ma famille, sans qui rien n'aurait été possible, ma mère, mon père, ma soeur et Eliott, Papy et Mamie. Ceux dont le soutien m'est indispensable et que je remercie d'être fiers de moi.

# Table des matières

# Introduction

La supraconductivité est un phénomène spectaculaire qui fascine toujours la communauté scientifique un siècle après sa découverte en 1911 par Kammerlingh Onnes dans le mercure [1]. Cet état de la matière donne lieu à des observations surprenantes. Un matériau plongé dans l'état supraconducteur en-dessous de sa température de transition de phase supraconductrice, ou température critique, présente deux propriétés remarquables : il conduit le courant électrique sans aucune résistance, c'est-à-dire sans dissipation, et il expulse complétement le flux magnétique, phénomène appelé effet Meissner. Ces propriétés sont déjà largement exploitées pour diverses applications technologiques, même si ces dernières sont malheureusement limitées par le conditionnement cryogénique des matériaux supraconducteurs. La sollicitude et l'intérêt pour la supraconductivité viennent autant des promesses des applications présentes et futures que de la richesse des concepts physiques qu'elle permet d'aborder et de développer.

Le phénomène de supraconduction est une manisfestation macroscopique des propriétés quantiques de la matière. Dans la théorie BCS (du nom de ses fondateurs John Bardeen, Léon Coopper et John Robert Schrieffer) proposée en 1957, les électrons, qui à priori se repoussent par l'interaction coulombienne, s'apparient en paires de Cooper autour du niveau de Fermi. Le mécanisme de la formation des paires de Cooper repose sur une interaction attractive médiée par l'échange de phonons entre deux électrons. La condensation des paires de Cooper en une fonction d'onde macroscopique de phase cohérente conduit à la formation d'un condensat superfluide, qui se déplace sans viscosité. Cette théorie explique les propriétés supraconductrices mises en évidence dans des métaux et alliages simples, dits supraconducteurs conventionnels. Mais, la découverte de nouvelles familles, comme les organiques et les fermions lourds, et puis des cuprates, présentant encore aujourd'hui les températures critiques les plus élevées, a rendu cette théorie insuffisante. La description de l'état supraconducteur par des paires de Cooper est robuste mais la question de l'origine microscopique de l'appariement des électrons dans ces systèmes reste l'objet d'intenses recherches et discussions.

La récente découverte début 2008 de matériaux supraconducteurs à base de fer a ouvert une nouvelle voie vers la compréhension de la supraconductivité non conventionnelle (pas expliquée par le couplage électron-phonon). Beaucoup de méthodes et de concepts, qui ont notamment été développés pour l'étude des cuprates, ont été réinvestis dans l'étude de cette nouvelle famille de supraconducteurs à haute température critique, qui fait l'objet de très nombreuses publications depuis maintenant trois ans. Dans ces sytèmes, les valeurs

1. nous fêtons cette année les 100 ans de la supraconductivité !

élevées des températures critiques notamment semblent incompatibles avec l'idée d'un mécanisme d'appariement des électrons purement médié par l'interaction électron-phonon. L'objectif principal est alors d'identifier l'origine microscopique de la supraconductivité dans les pnictures de fer, et de dégager les paramètres clés de la supraconductivité à haute température critique dans cette famille. Les propriétés d'emboîtement des surfaces de Fermi et le caractère multi-bande sont au coeur de la discussion de ces sytèmes moyennement corrélés. Un appariement d'origine électronique de type diffusion coulombienne interbande est souvent évoqué, mais il n'y a pas encore de consensus. L'anisotropie des propriétés structurales, magnétiques et électroniques apparaît aussi comme une caractéristique forte, qui implique une anisotropie des différentes interactions dans le système.

Dans cette thèse expérimentale, nous nous sommes concentrés uniquement sur le composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. La spectroscopie Raman a été utilisée pour sonder ses excitations phononiques et électroniques dans les différentes phases du système. Le matériau étudié est magnétique à dopage nul et devient supraconducteur en dopant. Il présente également un régime de coexistence entre ces deux ordres pour une certaine gamme de dopage. Il en ressort que la proximité du magnétisme doit jouer un rôle crucial dans l'établissement de la supraconductivité. Pour obtenir une description microscopique de la physique du système, deux approches complémentaires peuvent être employées : on peut s'attacher à directement caractériser la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur, ou à décrire la physique de l'état magnétique à bas dopage et voir comment elle peut évoluer vers un ordre supraconducteur. Notre démarche scientifique sera de caractériser séparément les phases magnétique et supraconductrice, puis de sonder la phase de coexistence pour voir l'impact du magnétisme sur la supraconductivité et donner une image de leur compétition et/ou coexistence.

La thèse s'organise en six chapitres. Dans le premier chapitre, le phénomène de la supraconductivité est d'abord introduit de façon générale. Les supraconducteurs à base de fer sont ensuite présentés et plus particulièrement les propriétés du composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ dans la phase magnétique et supraconductrice. Le deuxième chapitre porte sur la technique expérimentale utilisée au cours de cette thèse, qui est basée sur la diffusion inélastique de la lumière, ou diffusion Raman. Son principe général est abordé d'un point de vue théorique, tandis que le dispositif expérimental et les cristaux étudiés sont introduits dans un troisième chapitre. Les chapitres suivants développent les résultats. Dans le quatrième chapitre, les excitations vibrationnelles du cristal sont reportées à travers la transition magnéto-structurale. L'évolution du continuum des excitations électroniques est ensuite étudié à travers cette même transition magnéto-structurale dans le cinquième chapitre. Le sixième chapitre reporte, lui, le continuum des excitations électroniques dans l'état supraconducteur pour le composé optimalement dopé, puis le long du dôme supraconducteur et notamment pour des composés sous-dopés dans la phase de coexistence des ordres magnétique et supraconducteur.

# Chapitre 1

# Introduction aux supraconducteurs à base de fer

Il y a maintenant un siècle que la supraconductivité a été découverte, au cours duquel ce domaine s'est vu constamment renouvelé. Depuis sa découverte, nombre de supraconducteurs ont été recensés à travers différentes familles. La description microscopique du phénomène de supraconduction par la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) a établi des bases solides dans la compréhension de ces systèmes mais reste insuffisante dans la quête des hautes $T_c$. Plus récemment, la synthèse de nouveaux supraconducteurs à base de fer ouvre un nouveau pan d'étude et apporte de nouveaux éléments pour progresser dans la compréhension de ce phénomène. Dans ce chapitre, nous allons décrire la supraconductivité d'un point de vue général, dans ses aspects phénoménologiques puis théoriques. Ensuite, nous allons nous intéresser aux propriétés de ces nouveaux supraconducteurs à base de fer en présentant leur structure cristalline, leur structure électronique et leur diagramme de phase. Ceci inclut la caractérisation approfondie des transitions de phase structurale, magnétique et supraconductrice observées. Ainsi, nous dégagerons un des principaux enjeux de ces systèmes qui est de comprendre l'intrication du magnétisme et de la supraconductivité.

## 1.1 Le phénomène de supraconduction

### 1.1.1 Il y a un siècle...

... la question de la résistivité d'un métal à température nulle faisait débat. En 1908, les travaux du groupe de Kammerlingh Onnes à Leiden aux Pays-Bas ont permis la liquéfaction de l'Hélium permettant alors d'atteindre la température la plus basse connue jusqu'alors, 4.2K (c'est-à-dire -269°C !). Il reçut le Prix Nobel en 1913 'pour ses études des propriétés de la matière à basse température, ce qui a mené, entre autres, à la production de l'hélium liquide'. Après avoir caractérisé l'hélium liquide, des mesures de résistivité et de chaleur spécifique furent entreprises systématiquement sur l'ensemble des métaux purs disponibles. En avril 1911, Onnes rapporte alors les mesures de son étudiant Gilles Holst montrant que la résistivité électrique du Mercure chute brutalement et devient

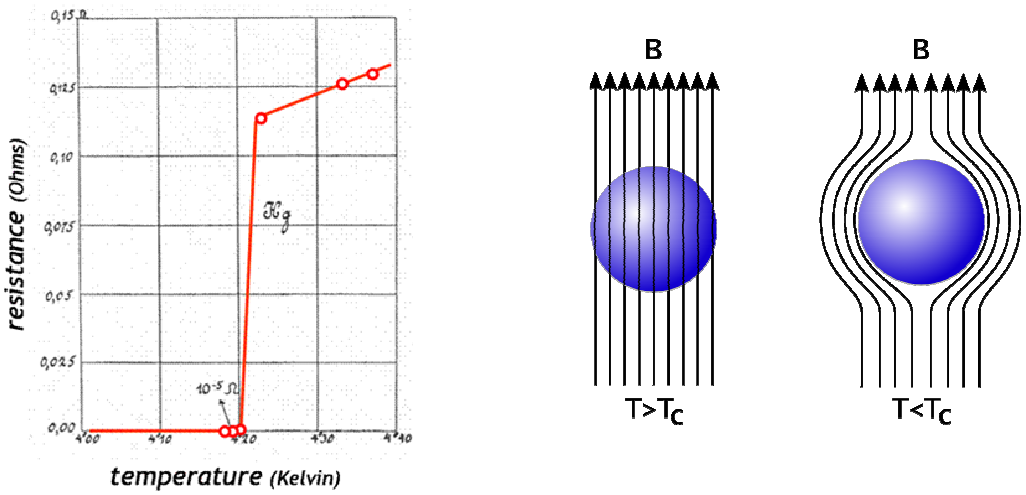



FIGURE 1.1 – Illustration des deux proriétés caractéristiques de la supraconductivité. Courbe de la résistivité du Mercure en fonction de la température montrant la transition supraconductrice à 4,2K - Image de l'expulsion du champ magnétique dans l'état supraconducteur.

non mesurable en-dessous d'une température critique de 4,2K (Fig.1.1). Il écrit alors que 'le mercure est passé dans un nouvel état, qui du fait de ses propriétés électriques extraordinaires pourrait être appelé état supraconducteur'. Il fut bientôt découvert que beaucoup d'éléments simples présentaient ce phénomène de supraconduction ($T_c$(Pb) = 7K en 1922, $T_c$(Nb) = 9K en 1940), mais pas tous, comme le cuivre et l'or qui sont de bons métaux. Multipliant les tentatives, une $T_c$ de 23,3K fut atteinte dans un alliage de germanate de Niobium $Nb_3Ge$ en 1973 (Gavaler, 1973).

Par la suite, il fut découvert que la supraconductivité ne se manifestait pas seulement à travers une circulation du courant sans perte d'énergie, mais aussi par un diamagnétisme parfait. En effet, en 1933, Meissner et Ochenfeld observent que les supraconducteurs 'repoussent' le champ magnétique (Meissner and Ochsenfeld, 1933). Cette exclusion du flux magnétique fut attribuée à l'apparition de courants électriques d'écrantage qui circulent à la surface du supraconducteur et qui induisent un champ magnétique inverse au champ appliqué (tant que sa valeur reste inférieure à une valeur critique $H_c$). Ainsi, un supraconducteur soumis à un champ magnétique, celui d'un aimant par exemple, peut léviter car il l'exclut parfaitement dans son volume, et ce, quel que soit son état antérieur [1] (Fig.1.1). L'effet Meissner est l'une des propriétés définissant la supraconductivité et sa découverte a permis d'établir que l'apparition de la supraconductivité est une transition de phase. Comme la transition n'est accompagnée d'aucun changement de structure, ni d'aucune modification des propriétés du réseau cristallin, elle est interprétée comme une transition de phase électronique, dans laquelle les électrons de conduction s'arrangent dans un état ordonné.

L'état supraconducteur se caractérise alors par une conduction parfaite de l'électricité (disparition de toute résistance électrique) *et* d'un diamagnétisme parfait (expulsion

1. nous notons toutefois que le phénomène de lévitation est essentiellemnt dû à l'ancrage de vortex.

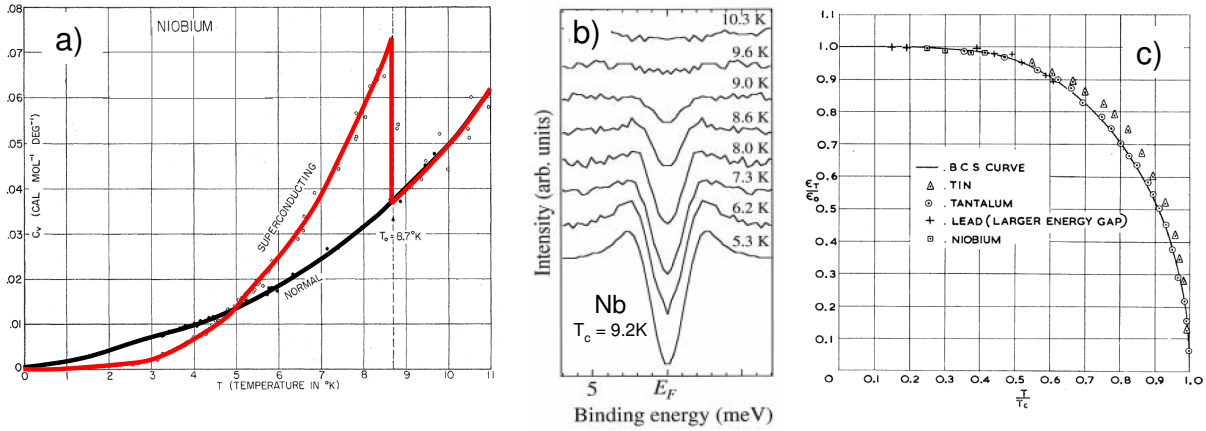



FIGURE 1.2 – a) Saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice du Niobium (Brown et al., 1953). b) Gap supraconducteur mesuré par ARPES dans le Niobium (Chainani et al., 2000). c) Energie du gap supraconducteur $\Delta(T)/\Delta(0)$ en fonction de la température $T/T_c$ pour plusieurs éléments (Townsend and Sutton, 1962)

du champ magnétique). Ces deux propriétés se manifestent sous la température de la transition de phase supraconductrice $T_c$ (Cyrot Michel, 1992).

### 1.1.2 Description théorique

Exposons d'abord les principales manifestations expérimentales de la transition supraconductrice (Fig.1.2). Outre la conductivité infinie et l'effet Meissner, cette transition implique un saut de chaleur spécifique qui décroît exponentiellement sous $T_c$. Cette décroissance de l'entropie à travers la transition indique que l'état supraconducteur est plus ordonné que l'état normal mais elle reste faible, ce qui suggère que seulement un petit nombre d'électrons est affecté par la mise en ordre. Ceci montre aussi l'existence d'un gap d'énergie dans le spectre des excitations électroniques. Ce gap est mesuré par beaucoup de techniques expérimentales (la réfléctivité infrarouge, l'effet tunnel, l'ARPES Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy, la spectroscopie Raman...), et ses propriétés portent des informations sur l'origine physique de la transition. Aussi, les températures critiques dépendent de la masse isotopique, signifiant que les vibrations du réseau, et par conséquent l'interaction électron-phonon, jouent un un rôle important dans les supraconducteurs classiques (Reynolds et al., 1950).

#### Théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau

Dès 1935, les frères London écrivirent des équations électromagnétiques pour décrire les courants persistants et l'effet Meissner de l'état supraconducteur (London and London, 1935). En 1950, alors que le Niobium présente le record de $T_c$ ($T_c = 9$K), une théorie phénoménologique dite de Ginzburg-Landau permit de compléter ces travaux et d'expliquer les propriétés macroscopiques des supraconducteurs (Ginzburg and Landau, 1950). Elle est l'application de la théorie de Landau des transitions de phase appliquée à la transition

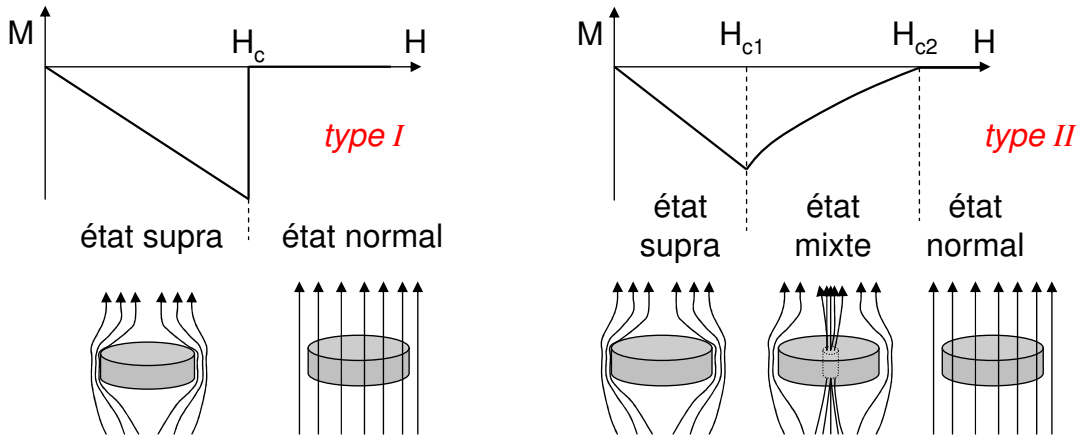



FIGURE 1.3 – Illustration du comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique : courbes de l'aimantation du système en fonction du champ appliqué pour les deux types de supraconducteurs avec une illustration du flux du champ magnétique dans chaque cas.

supraconductrice. Ginzburg et Landau décrivent l'état supraconducteur comme un état ordonné dans lequel les électrons sont partiellement condensés dans un fluide sans friction. Le paramètre d'ordre supraconducteur est une grandeur complexe $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\varphi}$, sorte de fonction d'onde macroscopique décrivant les électrons supraconducteurs. L'observable associée est la densité superfluide $\rho_s(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ qui représente la densité d'électrons participant à l'état supraconducteur. La symétrie brisée lors de la transition supraconductrice est l'invariance de jauge : l'état supraconducteur est macroscopiquement cohérent et possède une phase unique $\varphi$. Cette cohérence de phase est essentielle pour expliquer les caractéristiques de l'état supraconducteur.

Techniquement, cette théorie a pour point de départ le développement de la densité d'énergie libre en module de $\psi(\mathbf{r})$ auquel est rajouté un terme de rigidité. La minimisation de l'énergie libre associée aux conditions aux limites donne les équations de Ginzburg-Landau. Il en ressort deux échelles : la longueur de cohérence $\xi(\mathrm{T})$, échelle des variations spatiales du paramètre d'ordre ou pareillement portée de la cohérence des états liant les électrons, et la longueur de pénétration de London $\lambda(\mathrm{T})$, échelle de la profondeur de pénétration d'un champ magnétique à la surface d'un supraconducteur. Abrikosov montra ainsi qu'il existe deux catégories de supraconducteurs ayant un comportement différent en présence d'un champ magnétique (Abrikosov, 1952). Pour ceux de type I, $\xi > \lambda\sqrt{2}$ : le paramètre d'ordre ne peut pas s'annuler sur la longueur de pénétration du champ, qui ne pénétrera pas en volume. L'effet Meissner est alors total jusqu'à un champ critique faible $\mathrm{H}_c$, où la supraconductivité disparaît complétement, n'étant plus favorisée énergétiquement. Pour ceux de type II, $\xi \leq \lambda\sqrt{2}$ : le paramètre d'ordre peut s'annuler et il peut y avoir inclusion d'un volume de phase normale dans la phase supraconductrice, sous forme de tubes nommés vortex. L'effet Meissner est total jusqu'à un champ magnétique faible $\mathrm{H}_{c1}$, puis le diamagnétisme est partiel avec une phase mixte supraconducteur-état normal, jusqu'au champ critique $\mathrm{H}_{c2}$ où tout le volume est devenu normal (Fig.1.3). La

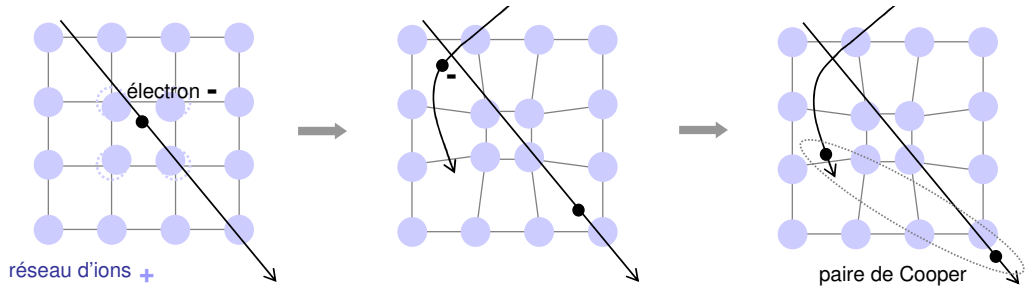



FIGURE 1.4 – Schéma de la formation d'une paire de Cooper par l'intermédiaire des déformations du réseau : le passage d'un premier électron crée localement une concentration de charges positives qui attire un deuxième électron.

différence entre les deux types est uniquement liée aux propriétés de pénétration du champ magnétique dans le métal supraconducteur. Abrikosov et Ginzburg ont reçu le prix Nobel en 2003 pour ce travail.

### Théorie BCS

Malgré les précieux apports d'une telle théorie phénoménologique, il manquait toujours une explication microscopique de l'origine de la supraconductivité. Elle arriva dès 1957, lorsque Bardeen, Cooper et Schrieffer (prix Nobel de Physique 1972) proposèrent une théorie reposant sur la formation de paires d'électrons par l'intermédiaire du couplage électron-phonon (Bardeen et al., 1957). En 1959, Gorkov montra que la théorie BCS, du nom des initiales de ses fondateurs, se ramène à la théorie de Ginzburg-Landau au voisinage de $T_c$ (Gor'kov, 1959).

L'idée de base est qu'une interaction effective attractive entre électrons, même arbitrairement petite, conduit à une instabilité de l'état normal et à la formation de paires d'électrons, appelées paires de Cooper. Discutons d'abord de l'origine possible d'une interaction attractive entre électrons. Que deux électrons s'apparient paraît contre-intuitif car ils se repoussent forcément par l'interaction de Coulomb, qui doit alors être écrantée. L'idée de Fröhlich fut d'inclure le couplage électron-phonon, pour prendre en compte l'effet isotopique. En effet, considérons un cristal comme un réseau d'ions avec des électrons de conduction. Grossièrement, un électron interagit avec le réseau via Coulomb et le déforme, laissant un sillage de charges positives derrière lui. Cette concentration locale en charges positives attire alors un deuxième électron, qui en bénéficie afin d'abaisser son énergie. Il se retrouve lié au premier par l'intermédiaire de la déformation du réseau, c'est-à-dire des phonons. L'inertie des noyaux, beaucoup plus lents que les électrons, est cruciale car elle permet de créer avec un premier électron un potentiel attracteur pour un deuxième électron (Fig.1.4). Ainsi, l'interaction électron-phonon permet d'induire une interaction attractive retardée entre électrons.

La théorie BCS montre qu'une interaction entre les électrons qui, dans certaines conditions ou dans certaines parties de l'espace des phases, devient attractive rend le fondamental de l'état normal défavorable énergétiquement. Le nouvel état fondamental du système est constitué de paires de Cooper, états liés de deux fermions proches du niveau de Fermi.

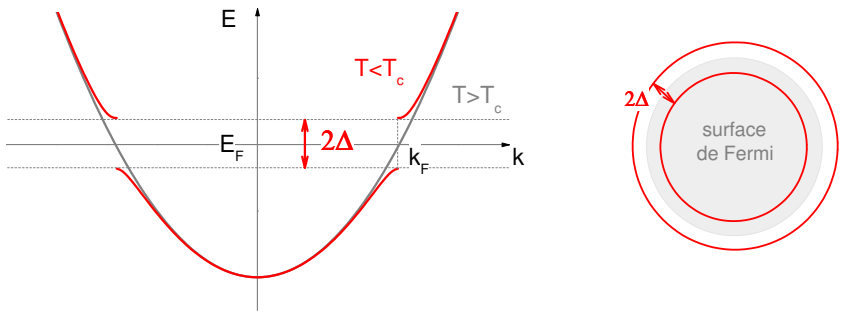



FIGURE 1.5 – Dispersion schématique dans un métal normal (courbe grise) et dans un supraconducteur (courbe rouge). La théorie BCS montre l'existence d'une bande interdite de largueur $2\Delta$ autour du niveau de Fermi dans les excitations électroniques sous $T_c$, d'où l'ouverture d'un gap de symétrie $s$ isotrope.

Les paires de Cooper $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ sont singulets et de moment total nul : les électrons ont des spins et des moments opposés. Les propriétés de transport sous $T_c$ sont alors portées par une charge $2e$ et une masse $2m$, $e$ et $m$ étant la charge et la masse d'un électron. L'état fondamental de l'état supraconducteur $|\psi>$, qui s'apparente à la fonction d'onde macroscopique de Ginzburg-Landau, s'écrit :

$$|\psi>=\prod_{|\mathbf{k}|\leq k_F}(u_{\mathbf{k}}+v_{\mathbf{k}}c^{\dagger}_{\mathbf{k},\uparrow}c^{\dagger}_{-\mathbf{k},\downarrow})|0>$$

où $|0>$ est l'état du vide, $c^{\dagger}_{\mathbf{k},\uparrow}$ l'opérateur de création d'un fermion de moment $\mathbf{k}$ et de spin up, $|u_{\mathbf{k}}|^2$ (resp. $|v_{\mathbf{k}}|^2$) l'amplitude de probabilité pour que la paire $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ soit vide (resp. occupée). La propriété fondamentale de $|\psi>$ est que deux états $|\mathbf{k}\uparrow>$ et $|-\mathbf{k}\downarrow>$ sont soit simultanément vides, soit simultanément occupés.

Une signature de la transition est l'ouverture d'un gap $\Delta$ dans le spectre des excitations électroniques, qui correspond à l'énergie gagnée par chaque électron dans l'état lié. La dispersion électronique dans l'état supraconducteur devient $E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi^2(\mathbf{k})+\Delta^2}$, où $\xi^2(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \mu$ est la dispersion dans l'état normal repéré par rapport au potentiel chimique $\mu$. C'est un gap isotrope, de symétrie $s$ (Fig.1.5). La théorie BCS prévoit aussi que l'amplitude du gap à température nulle vérifie $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.52$.

L'état supraconducteur est obtenu en condensant en paires les électrons situés à moins de $\Delta$ du niveau de Fermi. Cette théorie rend compte des propriétés microscopiques et thermodynamiques. Elle prévoit aussi une limite supérieure de température critique [2]. Mais, par la suite, furent découverts des supraconducteurs aux $T_c$ bien plus élevées que prévues. Depuis, nous distinguons les supraconducteurs conventionnels, qui sont décrits par la théorie BCS et pour lesquels le couplage électron-phonon est à l'origine de la formation des paires de Cooper, et les supraconducteurs non conventionnels, pour lesquels il faut trouver une autre cause d'appariement, probablement d'origine électronique. Il faut

2. le composé présentant la température critique la plus haute liée à un mécanisme BCS conventionnel est $MgB_2$ de $T_c$ = 39K, totalement expliqué par un modèle BCS à deux bandes.

alors décrire la physique de fermions fortement corrélés là où la théorie de Landau des liquides de Fermi normaux n'est plus forcément valide.

### 1.1.3 Supraconductivité non conventionnelle

#### Découverte des cuprates

En 1986, Bednorz et Müller ont découvert une supraconductivité à une température de 35 K dans $LaBaCuO_4$, un composé de structure perovskite à base de plan cuivre-oxygène (Prix Nobel de physique, 1987). Très rapidement en remplaçant le lanthane par de l'yttrium, est apparu $YBa_2Cu_3O_7$, un composé avec une $T_c$ de 92K, ce qui était inimaginable à cette époque. L'état supraconducteur pouvait être atteint en refroidissant ces composés avec de l'azote liquide à 77K. Par la suite, beaucoup de cuprates supraconducteurs ont été produits, et maintenant ces composés detiennent le record de température critique avec $T_c = 135$K pour le composé $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ à pression ambiante, 165K sous 31GPa. Ils constituent une famille largement étudiée depuis maintenant 25 ans (Plakida, 2010). L'origine de la supraconductivité dans ces composés est toujours l'objet de forts débats et d'importantes recherches. Ces études ont permis le developpement et l'élaboration de techniques expérimentales et de concepts théoriques, grandement réinvestis dans la physique de la matière condensée.

#### Les différentes familles de supraconducteurs

La supraconductivité se manifeste aussi dans des composés intermétalliques de Cerium, Uranium et Neptunium, appelés systèmes à fermions lourds, comme $UPt_3$, de $T_c$ faibles (Stewart, 1984). Certains présenteraient une supraconductivité de type $p$, où les paires de Cooper ont un moment orbital non nul [3]. Leurs caractéristiques communes sont la couche d'électrons $f$ presque localisés et des masses effectives supérieures de deux ordres de grandeur à la masse de l'électron libre. Les interactions d'échange sont alors importantes, impliquant des fluctuations de spin. La supraconductivité ne semble pas due à un mécanisme lié à l'interaction électron-phonon. Les supraconducteurs organiques constituent une autre classe de systèmes pour laquelle le mécanisme de la supraconductivité serait non conventionnel. Citons notamment les sels de Bechgaard de formule $(TMTSF)_2X$, où TMTSF est une molécule organique complexe et X un anion inorganique comme $PF_6$ ou $ClO_4$ (Jerome et al., 1980). Dans ces systèmes quasi-unidimensionnels, différents états fondamentaux sont en compétition, un état supraconducteur et la formation d'une onde de densité de spin. Beaucoup d'autres composés supraconducteurs ont été découverts : les cobaltates, comme $Na_xCoO_2$, qui deviennent supraconducteurs quand ils sont hydratés, des organiques à base de carbone comme $Cs_3C_{60}$, $Cu_xTiSe_2$ dont la supraconductivité coexiste avec une onde de densité de charge, les dichalcogènes comme $NbSe_2$ (Fossheim Kristian, 2004).

3. la fonction d'onde totale du système devant être anti-symétrique, si le moment orbital des paires de Cooper est impair, celles-ci sont nécessairement formées d'un triplet de spin.

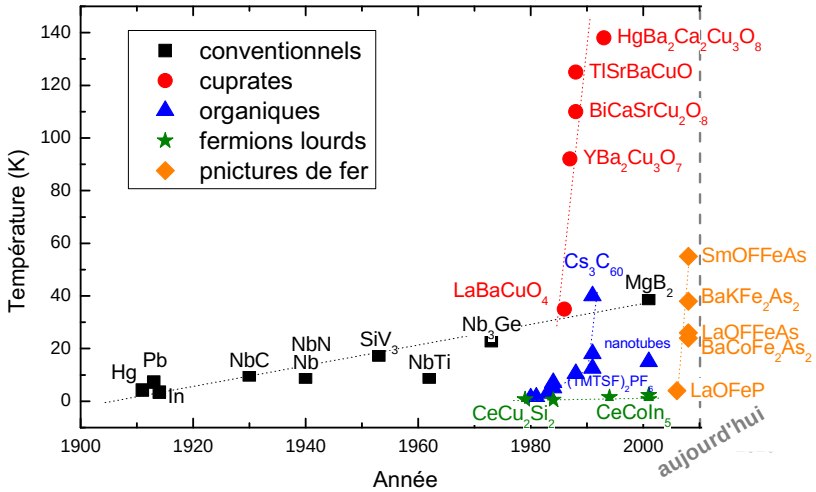



FIGURE 1.6 – Evolution de la température critique des composés supraconducteurs découverts en fonction des années.

### Les pnictures de fer

En juillet 2006, l'équipe du professeur Hosono du Tokyo Institute of Technology présenta les propriétés d'un composé à base de fer et de couches d'oxy-pnictures LaOFeP, de $T_c = 4K$ (Kamihara et al., 2006)[4]. Dès février 2008 sont publiés des résultats montrant que le composé $LaO_{1-x}F_xFeAs$ est supraconducteur avec une $T_c^{max}$ de 26K (Kamihara et al., 2008). Ceci marque le début d'une nouvelle famille de supraconducteurs à haute température critique, venant briser le monopole des cuprates. La communauté s'empare rapidement de cette découverte et déjà les publications sur ce composé fleurissent. Rapidement sont découverts d'autres composés comme $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ de $T_c^{max} = 38K$ (Rotter et al., 2008). $SmO_{1-x}F_xFeAs$ est le supraconducteur à base de fer-arsenic ayant la $T_c$ la plus élevée pour l'instant, 55K (Zhi-An et al., 2008) (Fig.1.6). Les caractéristiques communes apparaissant comme les ingrédients typiques de cette famille sont une structure en couche avec des plans d'atomes de fer, des propriétés électroniques multi-bandes et surtout la proximité d'une phase magnétique avec l'ordre supraconducteur.

Finalement, sur la multitude de composés supraconducteurs, des éléments simples aux oxydes complexes, des organiques aux cuprates, peu sont bien compris et la supraconductivité est un phénomène riche que les pnictures de fer vont nous permettre de revisiter.

## 1.1.4 Applications

La supraconductivité a très rapidement trouvé de nombreuses applications dans divers domaines. Dès 1962, les premiers fils supraconducteurs en alliage de niobium-titane furent commercialisés par Westinghouse ; aujourd'hui une ligne à haute tension supraconductrice de 48km doit être testée en Corée du Sud. Toujours en 1962, Josephson prédit théoriquement qu'un courant peut circuler à travers un isolant mince séparant

4. ce composé avait déjà été synthétisé par (Zimmer, 1995) mais ses propriétés n'avait pas été reportées.

deux supraconducteurs, ce qui lui valut le prix Nobel en 1973 et qui donna naissance aux jonctions Josephson. Cet effet est notamment utilisé dans les SQUIDs (Superconducting QUantum Interference Devices), utilisés comme magnétomètres ultra-sensibles. Les supraconducteurs sont aussi particulièrement précieux pour la fabrication de puissants aimants supraconducteurs. Ils sont utilisés dans le domaine médical (Imagerie par Résonance Magnétique IRM), de la recherche pour créer de forts champs magnétiques, dans les accélerateurs de particules, dans l'étude de la fusion nucléaire. Des developpements progressent aussi dans le stockage de l'énergie électrique, utilisant des supercourants dans des anneaux supraconducteurs qui circulent sans amortissement au moins $10^5$ années ! Il existe même des trains à lévitation magnétique (Cyrot Michel, 1992, Fossheim Kristian, 2004).

Nous retrouvons la supraconductivité dans beaucoup de domaines. Elle présente des enjeux économiques et énergétiques immenses, vu l'attrait de la circulation d'un courant électrique sans perte d'énergie par effet Joule. Cependant, le refroidissement à l'azote liquide nécessite une infrastructure importante et reste une barrière à l'utilisation à grande échelle. C'est pourquoi la découverte d'un matériau supraconducteur dans les conditions normales de température et de pression est le graal des physiciens de ce domaine. Comprendre la supraconductivité à haute $T_c$ permettrait d'en connaître les ingrédients cruciaux pour mieux les réinvestir dans la synthèse de nouveaux systèmes. Là est toute la motivation et l'enthousiasme autour de cette nouvelle famille de supraconducteurs à base de fer.

## 1.2 Les supraconducteurs à base de fer

### 1.2.1 Panorama des composés découverts

Depuis début 2008, une foule de nouveaux composés supraconducteurs ont été synthétisés. Ils sont tous à base d'un métal de transition et d'un pnictogène (Fig.1.7). Le terme pnictogène désigne la famille d'éléments chimiques correspondant à la quinzième colonne du tableau périodique des éléments. Ce terme vient du grec ancien et est composé du suffixe -gène qui signifie qui provoque, et de la racine pnicto- qui signifie asphyxier, étouffer, suffoquer (Girolami, 2009). Ceci fait référence à la toxicité des éléments de cette colonne comme le phosphore et l'arsenic. Notons cependant que le composé FeSe de $T_c$ = 8K (Hsu et al., 2008) et ses dérivés comme $K_xFe_2Se_2$ ($T_c$ = 33K) (Mizuguchi et al., 2011), répertoriés et étudiés dans le cadre de ces nouveaux supraconducteurs à base de fer, ne contiennent pas de pnictogène. Ils sont à la frontière avec les dichalcogènes, comme $NbSe_2$, $T_c$ = 7K (Trey et al., 1973). Une désignation commune appropriée pour tous ces composés serait supraconducteurs à base de fer[5], élément au coeur de la physique de ces composés, mais ils sont aussi communément appelés pnictures de fer.

Ils peuvent être classés, de façon plus ou moins exhaustive dans des familles. Il existe la famille LnOFeAs (Ln = Lanthanides), appelée **famille 1111** en référence à la stoechio-

5. même si le composé LaONiP (Watanabe et al., 2007) qui ne contient pas de fer est un supraconducteur de $T_c$ = 3K ...

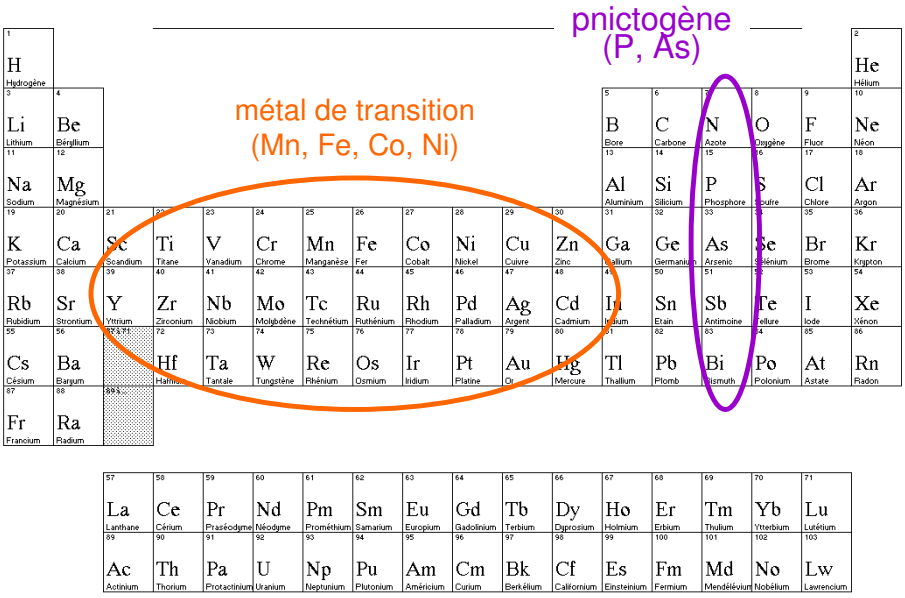



FIGURE 1.7 – Tableau périodique des éléments

mètrie des composés. Des subtitutions différentes permettent de faire un dopage électron ($LaO_{1-x}F_xFeAs$ de $T_c$ poussée à 43K sous 4GPa (Takahashi et al., 2008), $LnFeAsO_{1-\delta}$ de $T_c$ = 55K pour le Samarium (Ren et al., 2008), $Gd_{1-x}Th_xOFeAs$ de 56K de $T_c$ (Wang et al., 2008a)), ou un dopage trou ($La_{1-x}Sr_xOFeAs$, $T_c$ = 25K (Wen et al., 2008)). Beaucoup de combinaisons sont possibles entre le choix du lanthanide, du métal de transition, du pnictogène, et les possibilités de dopage en substituant sur chacun des éléments par d'autres élements de valence différente ou non. Il existe aussi la **famille 122** présentant deux couches de fer-arsenic pour une couche réservoir $AFe_2As_2$ (A = Alcalino-terreux). Celle-ci sera considérée beaucoup plus en détail par la suite. Ces deux familles sont très étudiées notamment pour la qualité de leurs monocristaux. Comme autres familles, il existe la **famille 111** (LiFeAs, $T_c$ = 18K (Wang et al., 2008b)), la **famille 11** ($FeSe_{1-x}Te_x$, $T_c$ = 15K (Yeh et al., 2008)), la **famille 1111-F** à base de fluor et non d'oxygène ($Ca_{1-x}Pr_xFFeAs$, $T_c$ = 52K (Cheng et al., 2009)), la **famille 42622** voir **43822** avec des blocs perovskites entre les couches fer-arsenic ($Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$, $T_c$ = 37K (Zhu et al., 2009), $Ca_4(Mg,Ti)_3O_{8-y}Fe_2As_2$, $T_c$ = 43K (Kawaguchi et al., 2010)). Récemment, une $T_c$ de 38K a été reportée dans le composé $Ca_{10}(Pt_4As_8)(Fe_{2-x}Pt_xAs_2)_5$, pour x = 0.36 (Kakiya et al., 2011). Une liste non exhaustive de composés supraconducteurs à base de fer est présentée dans le Tableau 1.1. En général, le composé parent, de coefficients stoechiomètriques entiers, n'est pas supraconducteur. C'est en dopant, par substitution chimique ou par pression qu'il le devient.

### 1.2.2 Des supraconducteurs non conventionnels

Dans l'optique de décrire le phénomène de supraconduction de l'ensemble des composés supraconducteurs à base de fer, il convient d'abord d'en définir la nature. Dans ses aspects

| famille 1111 | $T_c^{max}$ (K) | famille 122 | $T_c^{max}$ (K) | autres familles | $T_c^{max}$ (K) |
|---|---|---|---|---|---|
| $LaO_{1-x}F_xFeAs$ | 26 | $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ | 38 | LiFeP | 6 |
| $NdO_{1-x}F_xFeAs$ | 52 | $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$ | 23 | LiFeAs | 18 |
| $PrO_{1-x}F_xFeAs$ | 52 | $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ | 36 | $Na_{1-x}FeAs$ | 25 |
| $SmO_{1-x}F_xFeAs$ | 55 | $Sr_{1-x}Cs_xFe_2As_2$ | 37 | $FeSe_{1-x}$ | 8 |
| $CeO_{1-x}F_xFeAs$ | 41 | $Ca_{1-x}Na_xFe_2As_2$ | 20 | $FeSe_{1-x}Te_x$ | 15 |
| $GdO_{1-x}F_xFeAs$ | 50 | $Eu_{1-x}K_xFe_2As_2$ | 32 | $K_xFe_2Se_2$ | 33 |
| $TbO_{1-x}F_xFeAs$ | 46 | $Eu_{1-x}Na_xFe_2As_2$ | 35 | $Ca_{1-x}Pr_xFFeAs$ | 52 |
| $DyO_{1-x}F_xFeAs$ | 45 | $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ | 24 | $Ca_{1-x}Nd_xFFeAs$ | 56 |
| $Gd_{1-x}Th_xOFeAs$ | 56 | $Ba(Fe_{1-x}Ni_x)_2As_2$ | 20 | $Sr_{1-x}Sm_xFFeAs$ | 56 |
| $LaFeAsO_{1-\delta}$ | 28 | $Sr(Fe_{1-x}Ni_x)_2As_2$ | 10 | $Sr_{1-x}La_xFFeAs$ | 29 |
| $NdFeAsO_{1-\delta}$ | 53 | $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ | 17 | $CaFFe_{1-x}Co_xAs$ | 22 |
| $PrFeAsO_{1-\delta}$ | 48 | $Ba(Fe_{1-x}Rh_x)_2As_2$ | 24 | $Sr_4Sc_2O_6Fe_2P_2$ | 17 |
| $SmFeAsO_{1-\delta}$ | 55 | $Ba(Fe_{1-x}Pd_x)_2As_2$ | 19 | $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$ | 37 |
| $GdFeAsO_{1-\delta}$ | 53 | $Sr(Fe_{1-x}Rh_x)_2As_2$ | 22 | $Ca_4Al_2O_{6-y}Fe_2P_2$ | 17 |
| $TbFeAsO_{1-\delta}$ | 52 | $Sr(Fe_{1-x}Ir_x)_2As_2$ | 22 | $Ca_4Al_2O_{6-y}Fe_2As_2$ | 28 |
| $DyFeAsO_{1-\delta}$ | 52 | $Sr(Fe_{1-x}Pd_x)_2As_2$ | 9 | $Ca_4(MgTi)_3O_yFe_2As_2$ | 43 |
| $LaOFe_{1-x}Co_xAs$ | 14 | $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ | 21 | $Ca_{10}(Pt_nAs_8)(Fe_{2-x}Pt_xAs_2)_5$ | 38 |
| $SmOFe_{1-x}Ni_xAs$ | 10 | $Sr(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ | 13 | | |
| $SmOFe_{1-x}Co_xAs$ | 15 | | | | |
| $LaOFe_{1-x}Ir_xAs$ | 12 | | | | |
| $La_{1-x}Sr_xOFeAs$ | 25 | | | | |
| $Pr_{1-x}Sr_xOFeAs$ | 16 | | | | |

TABLE 1.1 – Catalogue de composés supraconducteurs à base de fer aux températures critiques les plus élevées à pression ambiante (Lumsden and Christianson, 2010, Mu et al., 2009, Deng et al., 2009, Shirage et al., 2010).

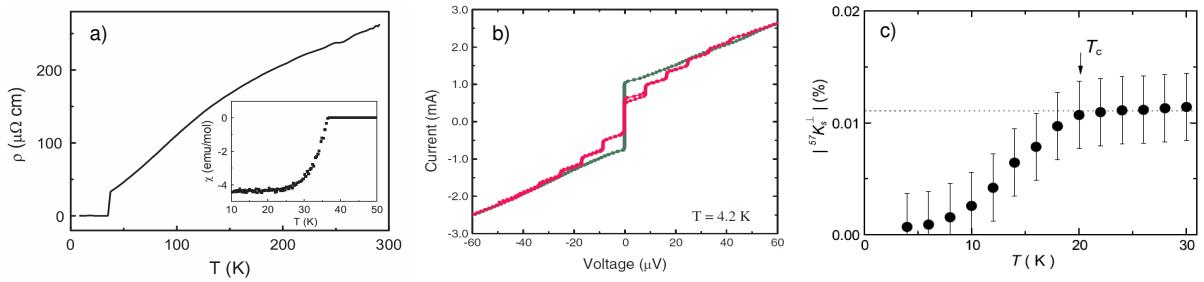



FIGURE 1.8 – a) Courbes de la résistivité et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$, qui montrent la transition supraconductrice à $T_c = 37K$ (Li et al., 2008). b) Caractéristique courant-tension d'une jonction Josephson $Pb/Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ sous l'irradiation d'un champ micro-ondes (courbe rose) montrant des marches de Shapiro confirmant le flot de paires de Cooper à travers l'interface (Zhang et al., 2009). c) Décroissance à 0 du Knight-shift sous $T_c$ de $LaFeAsO_{0.7}$, preuve d'un état de paires de Cooper singulets (Terasaki et al., 2008).

phénomènologiques, les propriétés macroscopiques classiques de chute de résistivité et de diamagnétisme parfait montrent des transitions de phase étroites et bien définies. L'état supraconducteur est caractérisé par la formation de paires de Cooper singulets. En effet, le transport est bien régi par une charge $2e$, $e$ étant la charge d'un électron, comme le montrent des sauts de conductance quantifiés, ou marches de Shapiro, dans une jonction Josephson. La signature de l'état singulet des paires de Cooper, alors de moment magnétique total nul, est mesurée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) par la décroissance du Knight-shift du $^{57}Fe$ sous $T_c$ (Fig.1.8).

Ce qui écarte ces composés des supraconducteurs dits conventionnels, ce sont les valeurs élevées de $T_c$, un couplage électron-phonon à priori trop faible pour expliquer de telles $T_c$, et un gap qui ne serait pas isotrope de symétrie $s$. Les discussions convergent sur le fait que *le couplage électron-phonon seul est insuffisant pour être à l'origine de l'appariement des électrons*. Des calculs (Boeri et al., 2008, Boeri et al., 2010, Mazin et al., 2008) et des mesures de réflectivité optique pompe-sonde (Mansart et al., 2010) montrent que la constante du couplage électron-phonon[6] est 2 à 5 fois trop petite pour expliquer des températures critiques aussi élevées. Cependant, le caractère multi-bande ou un couplage anisotrope pourrait palier à cet écart (Boeri et al., 2008). L'effet isotopique du fer, élément clé du magnétisme et du transport, contribue à une renormalisation de la $T_c$, mais aussi de la température de Néel, indiquant que le couplage électron-phonon peut intervenir dans le mécanisme de la supraconductivité mais qu'un fort couplage magnon-phonon doit aussi être considéré (Liu et al., 2009). Même si le couplage électron-phonon est présent, il semble rester secondaire. Il faut trouver un autre mécanisme d'appariement, probablement d'origine électronique, pour expliquer la supraconductivité de ces composés.

6. $\lambda \leq 0.2$ dans $LaO_{1-x}F_xFeAs$, $\lambda \leq 0.35$ dans $BaFe_2As_2$ en prenant en compte le magnétisme, et $\lambda \leq 0.12$ dans $Ba(Fe_{1.92}Co_{0.08})_2As_2$. Pour comparaison avec un supraconducteur conventionnel, $\lambda = 0.44$ dans l'Aluminium de $T_c = 1.3K$ (Boeri et al., 2008).

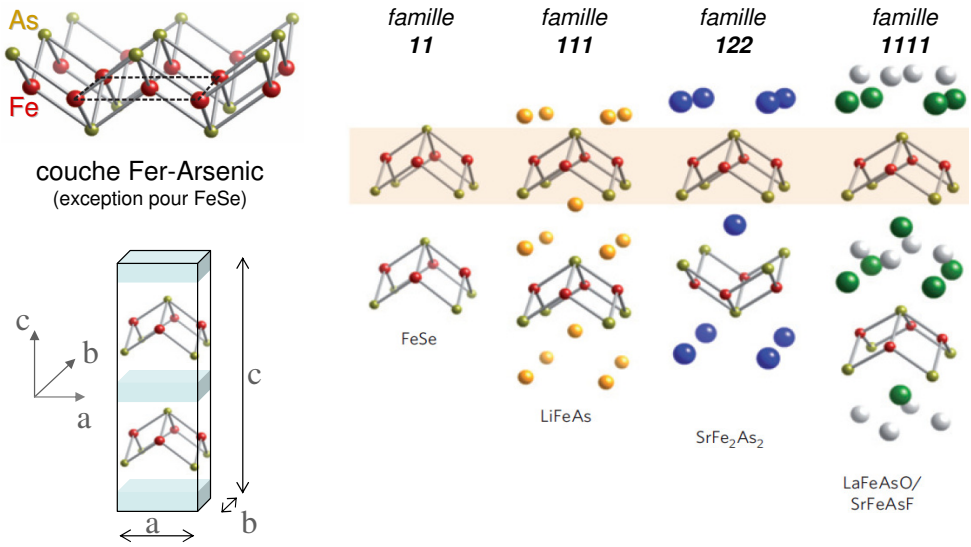



FIGURE 1.9 – Structure des composés supraconducteurs à base de fer de quelques familles soulignant le bloc commun fer-arsenic et la structure tétragonale (Paglione and Greene, 2010).

### 1.2.3 Structure cristalline

Dans la structure cristalline des composés supraconducteurs à base de fer, le bloc de base est le bloc fer-arsenic, formé de tétrahèdres $FeAs_4$. Toutes les structures des différentes familles sont formées d'alternance de couches quasi-2D de fer-arsenic et de couches d'entretoise, ou 'blocking layers' (Fig.1.9). Elles sont toutes tétragonales à température ambiante, de symétrie du réseau 4/mmm, c'est-à-dire que la maille est un parallélépipède rectangle à base carrée. Soit $a$, $b$ et $c$ les paramètres de maille dans les trois directions de l'espace, repérées par un repère orthonormé ($\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$), alors $a = b \neq c$. Souvent, une distorsion orthorhombique du réseau apparaît lorsque le système est refroidi ($a \neq b \neq c$). La maille est alors un parallélépipède rectangle à base rectangle. Pour l'essentiel, le plan carré d'atomes de fer est l'ingrédient clé de ces composés.

Selon les familles, la stoechiomètrie donne une à deux couches FeAs par couche séparatrice. Celle-ci est plus ou moins épaisse, étant nulle dans FeSe et un bloc perovskite pour les composés 42622. Le paramètre de maille suivant l'axe $c$ varie de 6 à 12 Å alors que $a$ varie très peu autour de $\sim 4$ Å (Johnston, 2010). En augmentant l'espacement entre les blocs FeAs, le caractère 2D des propriétés est accentué, ce qui n'a pas d'impact sur la $T_c$ (Tab.1.1). L'importance de la forme du tétrahèdre a aussi été évoquée. Il a d'abord été reporté que plus le tétraèdre $FeAs_4$ est régulier, plus la $T_c$ est élevée (Ishida et al., 2009). Mais, ceci ne constituerait pas une tendance générale (Johnston, 2010).

### 1.2.4 Structure électronique

La structure de bandes des composés supraconducteurs à base de fer montre que seules les orbitales du fer sont impliquées au niveau de Fermi. Des calculs de DFT (Density Func-

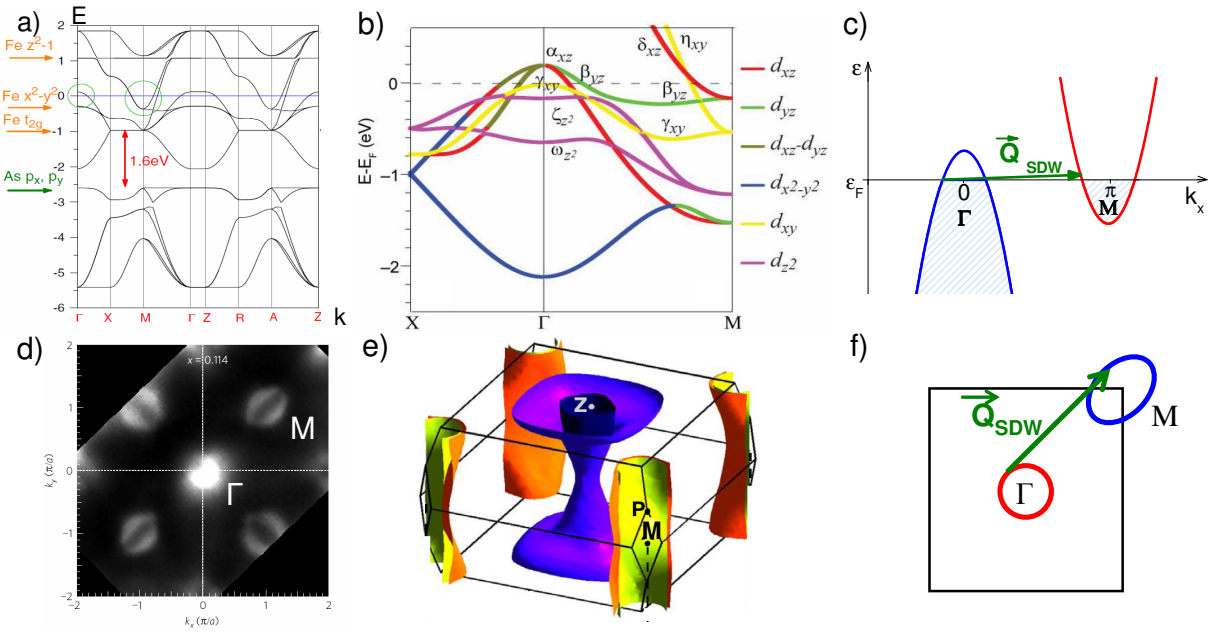



FIGURE 1.10 – Structure électronique des composés supraconducteurs à base de fer - a) Structure de bandes globale montrant que les orbitales des atomes d'arsenic sont profondes (Han et al., 2009). b) Contenu en orbitales des cinq bandes au niveau de Fermi (Zhang et al., 2011). c) (resp. f)) Schéma des propriétés d'emboîtement des bandes (resp. poches) électron et trou. d) Surface de Fermi de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ mesurée par ARPES (Liu et al., 2010). e) Surface de Fermi de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ calculée par LDA (Utfeld et al., 2010).

tional Theory) de structure de bandes rigides sur LaOFeAs (Han et al., 2009) indiquent que les orbitales $p$ de l'Arsenic sont 1.6 eV en-dessous du niveau de Fermi (Fig.1.10a). Ces bandes profondes ne participent donc pas aux excitations électroniques de basses énergies. Toutefois, les calculs de structure de bandes ont un accord relatif avec les données expérimentales (Sekiba et al., 2009, Terashima et al., 2009, Richard et al., 2010). Pour la comparaison, les calculs sont décalés de 40 à 90meV, et renormalisés d'un facteur 2 à 3. Ceci signifie que, dans la théorie des liquides de Fermi, les quasi-particules ont un temps de vie fini et une masse effective 2 à 3 fois plus importante que la masse de l'électron libre à cause des interactions électroniques. L'allure générale des bandes est bien reproduite, mais les structures plus détaillées restent très approximatives. Ceci suggère une dépendance possible en orbitale et en vecteur d'onde du facteur de renormalisation de la masse.

Les orbitales $d$ des atomes de fer génèrent cinq bandes qui croisent le niveau de Fermi, trois de type trou en centre de zone et deux de type électron en bord de zone. Le contenu en orbitales des bandes, représenté sur la figure 1.10b, illustre l'hybridation des orbitales du fer. Dans l'espace réciproque, la coupe à énergie constante de la dispersion au niveau de Fermi, ou surface de Fermi, est constituée de poches trou circulaires en $\Gamma$, et de poches électron elliptiques en $M$ (Fig.1.10d). Dans la première zone de Brillouin (BZ) associée

à la maille tétragonale des pnictures, $\Gamma$ est le centre de la BZ et $M$ le bord de la BZ. La dispersion électronique selon $k_z$ est un point délicat, qui varie significativement selon les composés. Les composés 1111 sont assez bidimensionnels tandis que les composés 122 sont plutôt 3D. Les poches trous notamment n'ont pas une dispersion plate selon $k_z$ et le transport suivant l'axe $c$ doit être pris en considération (Fig.1.10e). Une propriété particulière de la structure électronique de ces composés est l'emboîtement des bandes/poches trou en $\Gamma$ et électron en $M$, schématisé sur la figure 1.10c et f. Ceci indique une instabilité de la surface de Fermi pour un vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{SDW}$ (Spin Density Wave SDW ou onde densité de spin) (Singh and Du, 2008, Mazin et al., 2008). Notons que cet emboîtement, ou 'nesting' en anglais, est imparfait (voir section 1.4.1).

### 1.2.5 Différents diagrammes de phase

En général, les composés parents de stoechiomètrie entière ne sont pas supraconducteurs. Ce sont des métaux avec une faible concentration de porteurs de charge (ou semi-métaux), et une grande densité d'états au niveau de Fermi (Singh and Du, 2008). Ils présentent une transition structurale et magnétique, simultanées ou non suivant les composés. La transition de phase structurale fait passer le système d'une structure tétragonale de haute symétrie à orthorhombique de plus basse symétrie. Dans la transition magnétique, le système passe d'un état non magnétique à haute température à la formation d'une onde de densité de spin à basse température, où les moments magnétiques du fer s'ordonnent antiferromagnétiquement (Lynn and Dai, 2009). L'état magnétique présente une modulation spatiale de la densité de spin, avec un vecteur de modulation $\mathbf{Q}_{SDW}$ commensurable ou non. Cette transition brise la symétrie par inversion du temps. Notons que ce sont les atomes de fer qui portent le magnétisme dans ces systèmes (Brown et al., 2010).

Lorsque ces composés sont dopés ou soumis à une pression hydrostatique, la transition magnéto-structurale disparaît au profit de l'ordre supraconducteur. Les supraconducteurs à base de fer sont des supraconducteurs de type II. Leur champ critique $H_{c2}$ extrapolé pour $T \to 0$ est particulièrement élevé, au moins supérieur à 60 T pour des $T_c$ autour de 30K. Ceci est supérieur à la valeur paramagnétique BCS[7], sûrement à cause des effets multibandes (Hunte et al., 2008, Kano et al., 2009). La longueur de cohérence dans l'état supraconducteur est alors de l'ordre de $\xi = 2.3$ nm.

La façon dont le magnétisme laisse place à la supraconductivité dépend des composés. Pour $LaO_{1-x}F_xFeAs$, la disparition du magnétisme est abrupte ; pour $CeO_{1-x}F_xFeAs$, le magnétisme disparaît continuement et complétement avant que la supraconductivité n'apparaisse ; pour $SmO_{1-x}F_xFeAs$, le magnétisme existe encore quand la supraconductivité apparaît, d'où leur coexistence sur une certaine gamme de dopage (Fig.1.11).

#### Disgression sur l'étude de cristaux de FeAs

Les cristaux de FeAs ont une structure orthorhombique *Pnma* de type MnP, finalement assez éloignée des tétraèdres $FeAs_4$ des pnictures, et assez robuste en pression (Jeffries et al., 2011). Ils s'ordonnent antiferromagnétiquement sous la température de

7. $H_{c2}^{BCS} = 1.84\ T_c = 55$ T pour $T_c = 30$ K.

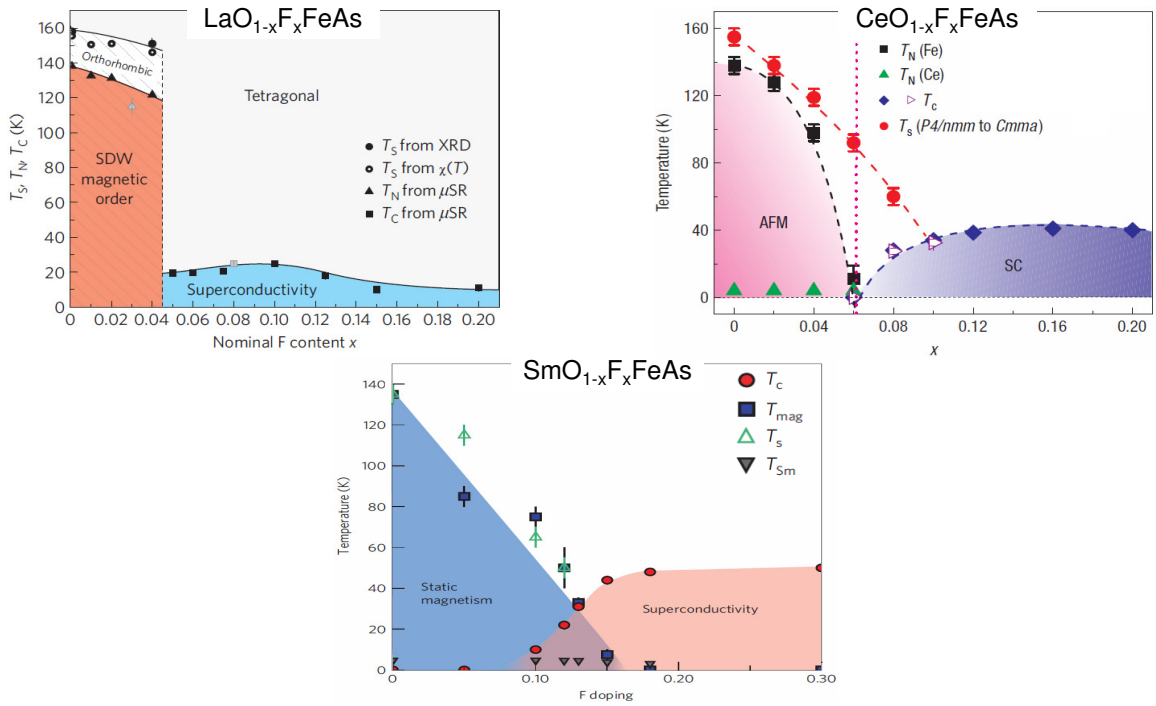



FIGURE 1.11 – Diagramme de phase T-$x$ du $LaO_{1-x}F_xFeAs$ (Luetkens et al., 2009), $CeO_{1-x}F_xFeAs$ (Zhao et al., 2008), et $SmO_{1-x}F_xFeAs$ (Drew et al., 2009). Le magnétisme disparaît avec le dopage et laisse place à la supraconductivité plus ou moins progressivement.

Néel $T_N$ = 70K, et le vecteur de modulation du magnétisme est incommensurable. Cet ordre magnétique fut d'abord interprété comme une structure hélimagnétique, où les moments magnétiques du fer s'arrangent suivant une double spirale. La comparaison avec des matériaux proches comme CrAs, MnP, et FeP montre un lien entre le moment magnétique et la phase entre les spirales. Par contre, CoAs et MnAs ne montre pas d'effets coopératifs du magnétisme (Selte et al., 1972). Plus récemment, fut préférée une interprétation par une onde de densité de spin non collinéaire. L'ordre magnétique est issu d'une combinaison d'un comportement itinérant et localisé, où la polarisation de spin suivant $b$ est 15% plus importante que suivant l'axe $a$ (Rodriguez et al., 2011). La structure magnétique est modulée à la fois en amplitude de spin et en direction. En insérant ces blocs FeAs dans une structure tétragonale, l'aspect coopératif et anisotrope du magnétisme est préservé, mais l'insertion d'atomes non magnétiques le détruit.

## 1.3 Diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$

Tous les travaux de cette thèse sont concentrés sur l'étude du composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, parfois noté Ba-122 dopé cobalt, dont la synthèse produit de grands monocristaux ($\approx$ 2 mm$^2$) homogènes de bonne qualité. Dans toute la suite, nous allons donc focaliser notre attention sur les propriétés de ce matériau.

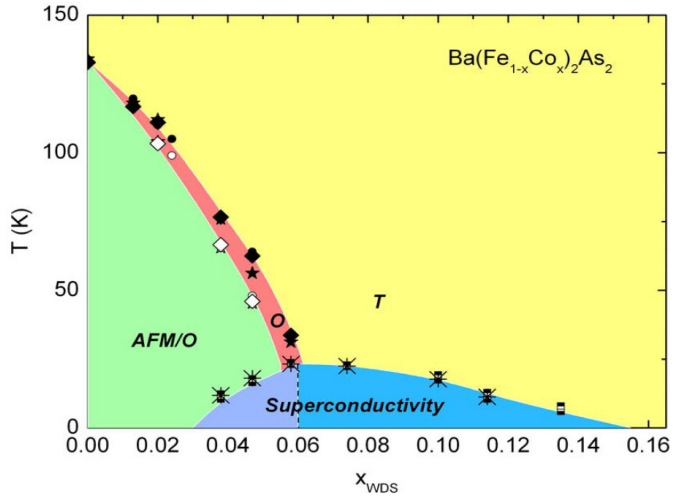



FIGURE 1.12 – Diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (Canfield and Bud'ko, 2010) (T = tétragonal, O = orthorhombique, AFM = antiferromagnétique).

### 1.3.1 Description générale

Le composé parent $BaFe_2As_2$ est un semi-métal compensé, car les densités de porteurs de charge négatives et positives sont égales $n_e = n_h$ (Brouet et al., 2009). Il présente une transition magnéto-structurale à $T_{s/N} = 138K$. Ces deux transitions sont simultanées, indistinguables l'une de l'autre. Lorsque des atomes de Cobalt sont substitués sur des atomes de fer, les températures de transition structurale $T_s$ et magnétique $T_N$ diminuent et ces deux transitions se séparent tel que $T_s > T_N$. Quand le taux en cobalt x augmente, la transition supraconductrice à $T_c$ apparaît déjà pour x = 0.03. La $T_c$ est maximale au dopage optimal x = 0.065 et vaut 24.7K. Nous distinguons alors le régime sous-dopé, x < 0.065 et le régime sur-dopé, x > 0.065. La supraconductivité est supprimée beaucoup plus rapidement du côté sous-dopé, où il y a du magnétisme, que du côté sur-dopé (Fig.1.12).

Une particularité importante de ce diagramme de phase est la zone de coexistence entre l'état magnétique et supraconducteur, pour une gamme de dopage entre environ 0.03 et 0.06. Ces composés présentent alors trois transitions de phase. Quand ils sont refroidis, ils montrent d'abord une distorsion orthorhombique, puis une onde de densité de spin et enfin de la supraconductivité. Pour des dopages juste supérieurs à 0.06, aucune transition magnétique n'est détéctée, ni au-dessus, ni au-dessous de $T_c$. Des mesures de diffusion de rayons X montrent une ré-entrance de la transition structurale sous $T_c$ pour ces dopages, c'est-à-dire que le composé avec x = 0.063 montre une distorsion orthorhombique puis revient dans la phase tétragonale quand il est refroidi (Nandi et al., 2010). La supraconductivité existe alors dans la maille orthorhombique, côté sous-dopé, et dans la maille tétragonale, côté sur-dopé.

Le magnétisme disparaît au dopage optimal. L'existence d'un point critique quantique à x = 0.065 a été suggérée (Dai et al., 2009). Quand plusieurs états fondamentaux sont en compétition, il est souvent possible de passer de l'un à l'autre en ajustant un para-

mètre de contrôle. Une transition à température nulle d'une phase à une autre est appelée transition de phase quantique. Dans le cas des pnictures de fer, la transition de phase quantique serait entre un état magnétiquement ordonné et un état non magnétique. Ce point critique quantique magnétique pourrait venir de la compétition entre le caractère localisé ou itinérant des électrons. Le paramètre x contrôlerait alors la largueur de bandes. Alternativement, la compétition des interactions inter et intra-bande modulerait les corrélations électroniques et le paramètre x jouerait sur les propriétés d'emboîtement des surfaces de Fermi.

Des mesures ont reporté d'autres échelles d'énergie, ne correspondant pas à des transitions de phase au sens de Landau. Deux anomalies dans la résistivité, interplanaire uniquement, sont observées (Tanatar et al., 2010a). Elles sont associées à un changement de métallicité du composé à $T_{PG}$ (Pseudo-Gap), puis à $T_{CG}$ (Charge Gap). $T_{PG}$ vaut 200K pour x = 0 et décroît linéairement jusqu'à x $\sim$ 0.25. Cette échelle est mise en parallèle avec un changement de pente dans le Knight-shift mesuré par RMN, lié à un changement de la susceptibilité de spin et donc des fluctuations magnétiques (Ning et al., 2009). Elle est aussi proche de la température à laquelle l'anisotropie de la résistivité planaire développe une anomalie dans les monocristaux monodomaines (voir la possibilité d'un ordre nématique developpée dans la section 1.4.4) (Chu et al., 2010, Tanatar et al., 2010b).

### 1.3.2 Paramètre x

L'exploration et la compréhension du diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, représentant la température en fonction du taux en cobalt x, est d'autant plus pertinente que le paramètre x est bien compris. La figure 1.13 compare l'influence de différents paramètres x. Pour le même composé parent $BaFe_2As_2$, les diagrammes de phase ont la même allure lorsque x représente la pression ou la substitution chimique sur différents éléments, avec des atomes de valence différente et identique (Fig.1.13). Quel est l'ingrédient clé pour faire apparaître la supraconductivité ? celui-là même qui déstabilise le magnétisme ? Plusieurs paramètres entrent sûrement en jeu. L'influence des paramètres de mailles est écartée, car la distorsion du tétraèdre $FeAs_4$, la hauteur de l'arsenic par rapport aux plans fer, et la distorsion de la maille ne suivent pas la même tendance en pression et en substitution (Fig.1.14a). Ces paramètre structuraux agissent essentiellement sur le recouvrement des orbitales et peuvent ainsi modifier la structure électronique. L'affirmation que les substitutions par des atomes de valence différente change la densité de porteurs de charge dans les couches fer-arsenic apparaît clairement, soit en ARPES vu l'évolution de la taille des poches (Fig.1.14b) [8], soit en transport (Rullier-Albenque et al., 2009). La valence des éléments dans ce composé est $Fe^{2+}$, $Co^{3+}$, $Ni^{4+}$. L'idée que le cobalt apporte un électron par atome de fer et le nickel deux est largement partagée (Canfield and Bud'ko, 2010), malgré quelques objections théoriques (Wadati et al., 2010) et expérimentales (Bittar et al., 2011).

Ceci pose la question du dopage isovalent. En effet, le ruthénium n'apporte pas d'élec-

8. sur la figure 1.14b, pour x = 0, la poche électronique M est affectée par l'onde de densité de spin.

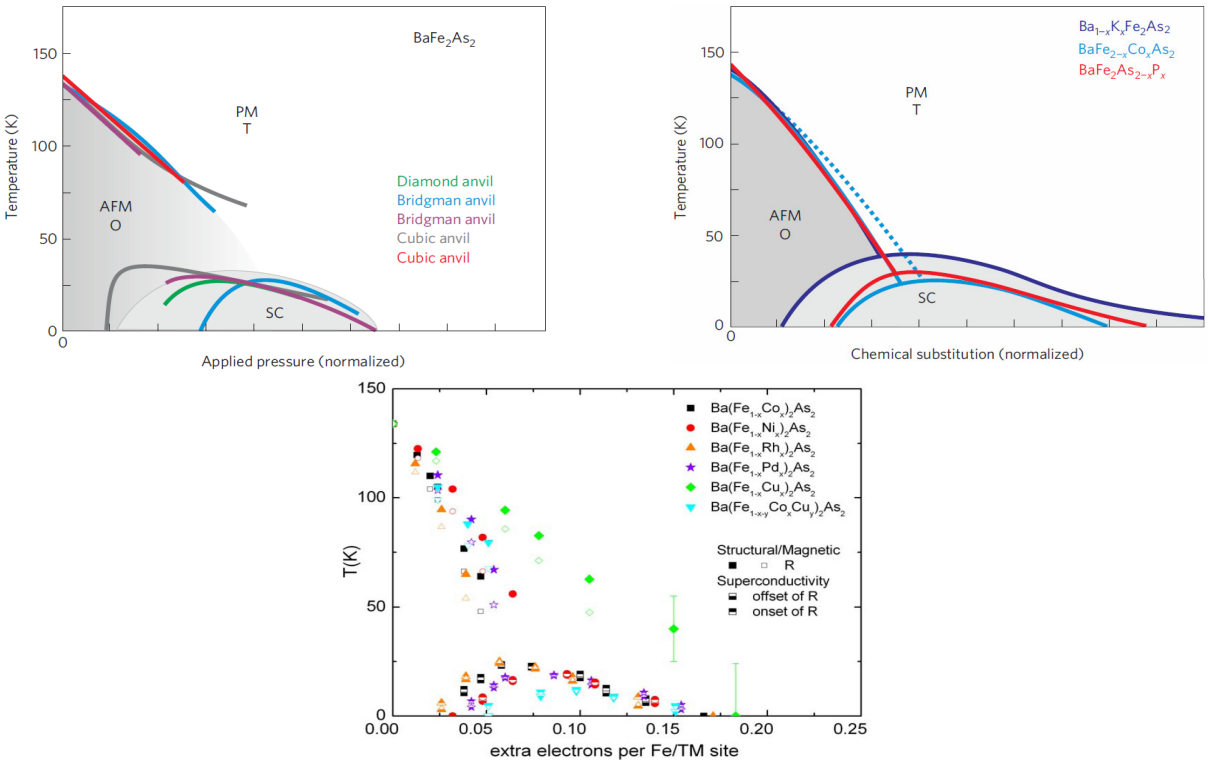



FIGURE 1.13 – Diagrammes de phase pour le même composé parent $BaFe_2As_2$ pour différents paramètres x (Paglione and Greene, 2010, Canfield and Bud'ko, 2010).

tron aux atomes de fer[9]. Par contre, il modifie la structure électronique, car ses orbitales *4d* sont plus larges que celles *3d* du fer. Il augmente le nombre global de porteurs de charge tout en conservant $n_h = n_e$, et il augmente leur mobilité en réduisant les corrélations électroniques (Brouet et al., 2010, Rullier-Albenque et al., 2010). La substitution isovalente du phosphore sur les atomes d'arsenic montre des changements de la structure électronique similaires en dopage (Shishido et al., 2010). Cependant, certaines substitutions restent infructueuses (Fig.1.14c), possiblement à cause de la nature plus localisée du magnétisme dans Mn, par exemple.

Il est clair que les interactions associées aux instabilités structurale, magnétique et supraconductrice sont dans un équilibre fragile, qui peut être aisément ajusté par la substitution chimique ou la pression. Dans le cas du Ba-122 dopé cobalt, le dopant apporte des électrons supplémentaires dans la mer de Fermi, délocalisés dans les bandes métalliques. Les discussions ultérieures se placeront dans un modèle de bandes rigides : le dopage x ne fait que remplir les bandes d'électrons, c'est-à-dire augmenter le niveau de Fermi, comme confirmé par les résultats d'ARPES (Liu et al., 2010, Brouet et al., 2009).

9. les échelles en x sont différentes et les dopages optimaux sont $x_{Co}^{opt} = 0.065 = 2x_{Ni}^{opt} = 1/5x_{Ru}^{opt}$

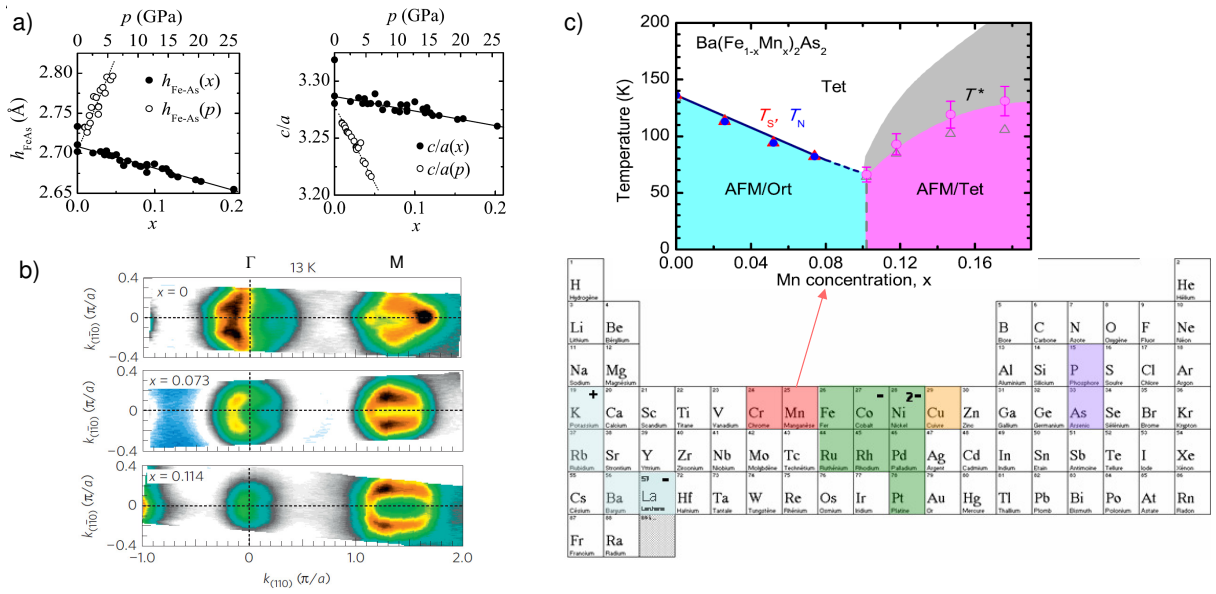



FIGURE 1.14 – a) Epaisseur de la couche fer-arsenic $h_{Fe-As}$ et rapport des paramètres de mailles $c/a$ suivant la pression $p$ ou le taux en cobalt $x$ (Drotziger et al., 2010). b) Poches trou en Γ et électron en $M$ pour différents dopages à basse température vues par ARPES (Liu et al., 2010). c) Eléments chimiques sustitués au barium (bleu), à l'arsenic (violet) et au fer (vert) qui permettent de faire apparaître la supraconductivité. D'autres substitutions sur le fer ne font pas apparaître la supraconductivité (rouge) ou très peu (orange). Encart : diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ (Kim et al., 2010c).

### 1.3.3 Propriétés générales

#### Propriétés de transport

De façon générale, c'est la couche fer-arsenic qui régit les propriétés de transport des pnictures de fer. Le composé Ba-122 dopé cobalt a un comportement métallique. En effet, les mesures de résistivité montrent un comportement linéaire de $\rho$(T). La valeur $\rho(T) \sim 300\mu\Omega.cm$ à température ambiante [10] indique que ce sont plutôt de mauvais métaux (Rullier-Albenque et al., 2009, Si and Abrahams, 2008). Cependant, leur métallicité augmente avec le dopage (Lucarelli et al., 2010). Aussi, les propriétés de transport sont clairement dominées par les électrons. En effet, la constante de Hall est toujours négative, sur tout le diagramme de phase (Fig.1.15a). Ceci indique que la mobilité des électrons est forte devant celle des trous $\mu_e >> \mu_h$ à bas dopage. Cette disparité entre les mobilités semble évoluer de façon non monotone en dopage, car la concentration électronique de Hall en x présente un accident à bas dopage (Fig.1.15b). Les mesures de pouvoir thermoélectrique reportent aussi un changement clair dans les proriétés électroniques autour du dopage x = 0.02 (Mun et al., 2009).

10. à comparer à $\sim 1\mu\Omega.cm$ pour le cuivre, et $\sim 400\mu\Omega.cm$ pour les cuprates au dopage optimal.

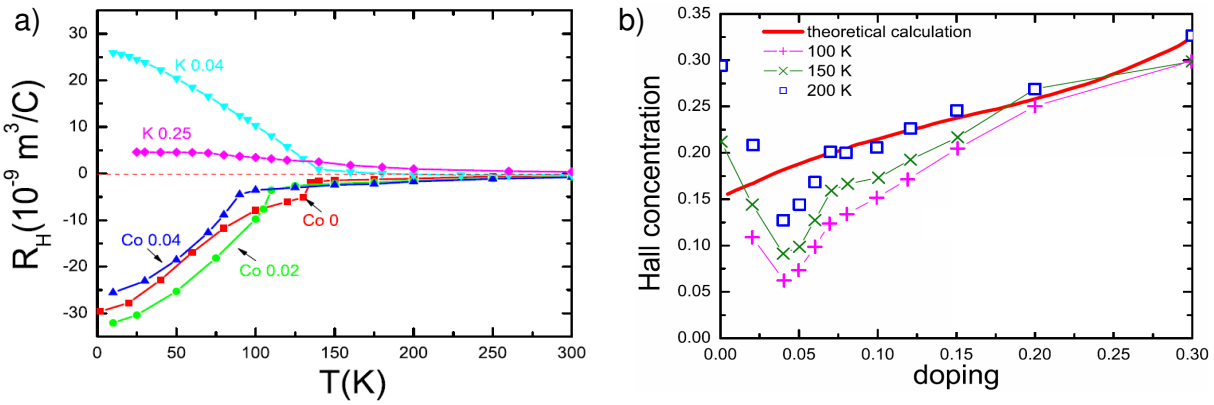



FIGURE 1.15 – a) Constante de Hall en fonction de la température pour différents taux en cobalt, comparée au dopage trou en potassium. b) Concentration électronique de Hall en fonction du dopage en cobalt (Fang et al., 2009).

### Notations cristallographiques

Différentes mailles cristallines sont utilisées pour décrire la structure des composés 122. Ceci est une source de complication non négligeable. Il est donc important de spécifier clairement les notations employées.

La maille la plus épurée est une maille tétragonale à 1Fe/maille, de hauteur $c/2$ (en rouge sur la figure 1.16). Lorsque l'alternance des atomes d'arsenic au-dessus et au-dessous des plans des atomes de fer est prise en compte, la maille élémentaire de ces composés comporte non plus un atome de fer par maille mais deux (maille appelée 'body-centered'). Le doublement de la maille élémentaire implique un repliement de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque, alors deux fois plus petite. Les résultats publiés peuvent alors utiliser les deux représentations, 'folded' ou 'unfolded' BZ. Cependant, une maille tétragonale non magnétique à 4Fe/maille de hauteur $c$ est parfois préférée (en vert sur la figure 1.16). Lorsque l'alignement des moments magnétiques du fer est prise en compte, la maille othorhombique magnétique est utilisée (en noir sur la figure 1.16). D'autres alternatives utilisent des représentations équivalentes, mais dans des mailles de hauteur $c/2$ ayant une multiplicité plus faible. La figure 1.16 reporte aussi la projection de ces représentations dans le plan des atomes de fer. La maille tétragonale paramagnétique sera la représentation utilisée par défaut dans la suite. L'utilisation d'autres mailles sera expressément signalée.

Les premières zones de Brillouin associées aux différentes mailles cristallines sont définies sur la figure 1.16, ainsi que leurs axes. Nous noterons donc $\Gamma(0,0,0)$ le centre de la BZ et $M(\pi,\pi,0)$ le bord de la BZ, en unité (1/a, 1/a, 1/c), dans la représentation tétragonale. Le vecteur d'onde d'emboîtement des surfaces de Fermi $\mathbf{Q}_{SDW}$, créant l'instabilité de l'onde de densité de spin, a pour coordonnées $(\pi,\pi,2\pi)$. Notons que sa composante suivant l'axe $k_z$ est non nulle, ce qui une source de difficulté supplémentaire. Cependant, nous utiliserons couramment les vecteurs projetés dans le plan ($k_x$, $k_y$) et omettront la composante suivant l'axe $k_z$.

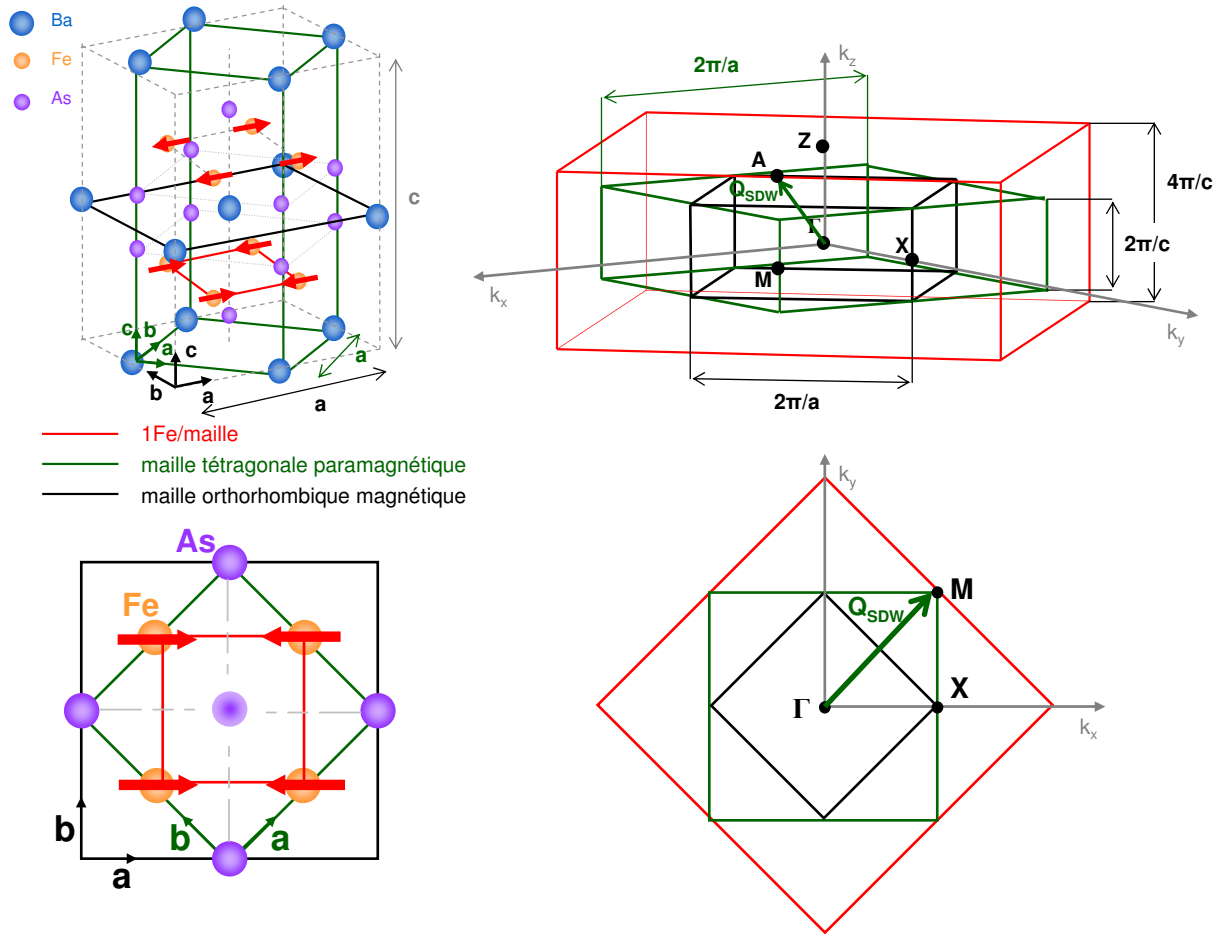



FIGURE 1.16 – Mailles cristallines à 1Fe/maille (rouge), tétragonale paramagnétique (vert), orthorhombique magnétique (noir) et projection dans le plan des atomes de fer. Premières zones de Brillouin associées et projection dans le plan ($k_x$, $k_y$).

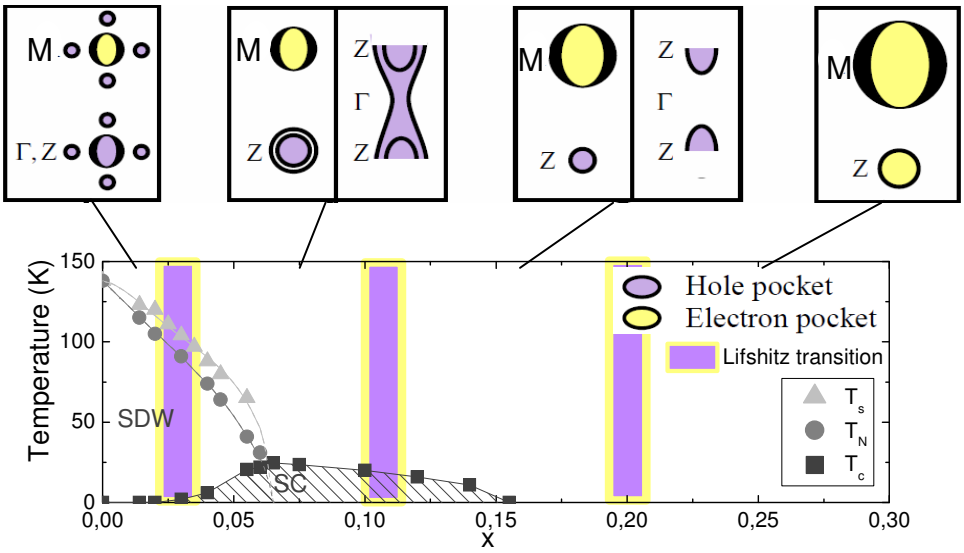



FIGURE 1.17 – Emplacement des transitions de Lifshitz sur le diagramme de phase et changements de surfaces de Fermi associés (Liu et al., 2011).

**Propriétés électroniques**

La structure de bandes du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ montre cinq bandes, générées par les orbitales du fer, qui croisent le niveau de Fermi. Les surfaces de Fermi qui en résultent, ainsi que leur contenu en orbitales sont mesurés en ARPES pour $k_z = 0$ et $k_z = 2\pi$ (Zhang et al., 2011). Il y a trois poches de type trou en Γ, dont deux sont presque dégénérées, et deux poches électroniques en $M$, toutes fortement hybridées et assez 3D (Malaeb et al., 2009). Cette structure électronique évolue significativement avec le dopage (Fig.1.17). L'idée principale est que les poches électrons grossissent tandis que les poches trous rétrécissent en x. Les valeurs de dopage délimitant différents domaines dans le diagramme de phase semblent reliées à des changements topologiques de la structure de bandes, ou transitions de Lifshitz, également suggérés par les mesures de concentration électronique de Hall et de pouvoir thermoélectrique. La supraconductivité apparaîtrait au moment où une première bande de type trou disparaît sous le niveau de Fermi. Les moments où la supraconductivité commence à disparaître, puis disparaît complétement, peuvent coïncider avec la disparition des deux autres poches trou. Dans le régime fortement dopé, la dernière poche trou change alors de nature vers un caractère électronique (Liu et al., 2011).

## 1.4 Transition magnéto-structurale

Dans le diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, nous commençons par décrire la transition de phase magnéto-structurale. La distorsion orthorhombique et l'onde de densité de spin (SDW pour Spin Density Wave) apparaissent toujours à des températures proches, suggérant un lien fort entre les degrés de liberté structuraux et magnétiques.

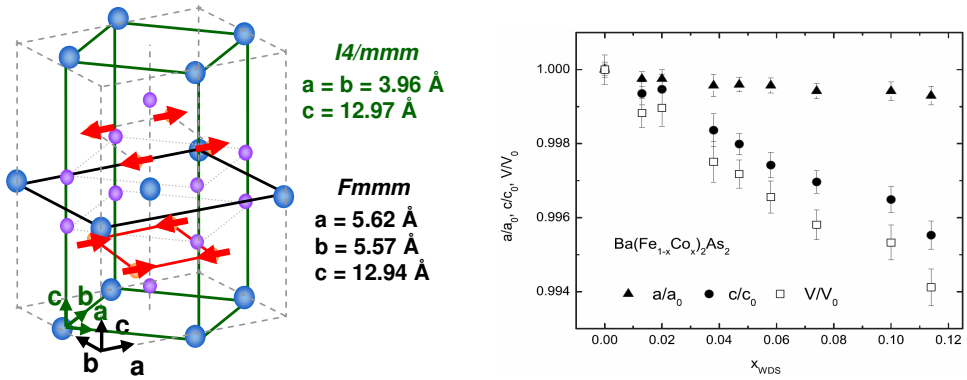



FIGURE 1.18 – Structure cristalline du $BaFe_2As_2$ (Huang et al., 2008). Paramètres et volume de la maille élémentaire, normalisés avec $a_0 = 3.9621$ Å , $c_0 = 13.0178$ Å et $V_0 = 204.3565$ Å en fonction du dopage (Ni et al., 2008).

### 1.4.1 Manifestations expérimentales

#### Mesures de diffusion de neutrons et de rayons X

La diffusion des neutrons et des rayons X montre que le composé parent $BaFe_2As_2$ a une structure *I4/mmm* dans la maille tétragonale à haute température. Ses paramètres de maille évoluent peu en dopage, et uniquement suivant l'axe $c$. Il subit une transition de phase structurale vers une structure *Fmmm* orthorhombique (Fig.1.18). Les directions a et b ne sont plus équivalentes car les paramètres de maille $a$ et $b$ sont alors différents, tels que $a > b$. Cela se traduit par le dédoublement de pics de Bragg structuraux. $BaFe_2As_2$ subit simultanément une transition magnétique, vue par l'apparition de pics de Bragg magnétiques à $T_N = 138$K (Huang et al., 2008).

Avec les pics de Bragg structuraux, la distorsion orthorhombique est étudiée en dopage et en température (Fig.1.19a). Elle est faible, car $a > b$ sont différents de moins de 1%, avec $\delta = \frac{a-b}{a+b} = 45.10^{-4}$ pour x = 0. Elle faiblit à mesure que le dopage augmente jusqu'à un phénomène de ré-entrance, puis disparaît vers le dopage optimal. Les pics de Bragg magnétiques montrent que les moments magnétiques du fer s'ordonnent antiferromagnétiquement suivant l'axe $a$ et $c$, et ferromagnétiquement suivant l'axe $b$, *dans la représentation orthorhombique* (Fig.1.18). L'ajustement de l'intensité d'un pic de Bragg magnétique par un paramètre d'ordre de transition de phase tel que $\Phi(T) = (1 - \frac{T}{T_N})^\beta$, avec $\beta = 0.25$ convient, ce qui correspond à la valeur pour le modèle d'Ising 2D. La transition magnéto-structurale serait du second ordre dans Ba-122 (Wilson et al., 2009), possiblement avec une composante du premier ordre pour le composé non-dopé (Kim et al., 2011a). Le moment magnétique du fer, déterminé par spectroscopie Mössbauer, RMN, et diffusion de neutrons (Bonville et al., 2010, Laplace et al., 2009, Lester et al., 2009), diminue avec le dopage. En ce qui concerne la commensurabilité de l'onde de densité de spin, la majorité s'accorde à dire qu'elle est commensurable à dopage nul, puis devient faiblement incommensurable dès qu'il y a du cobalt dans le système (Bonville et al., 2010, Laplace et al., 2009, Kim et al., 2010b, Pratt et al., 2011).

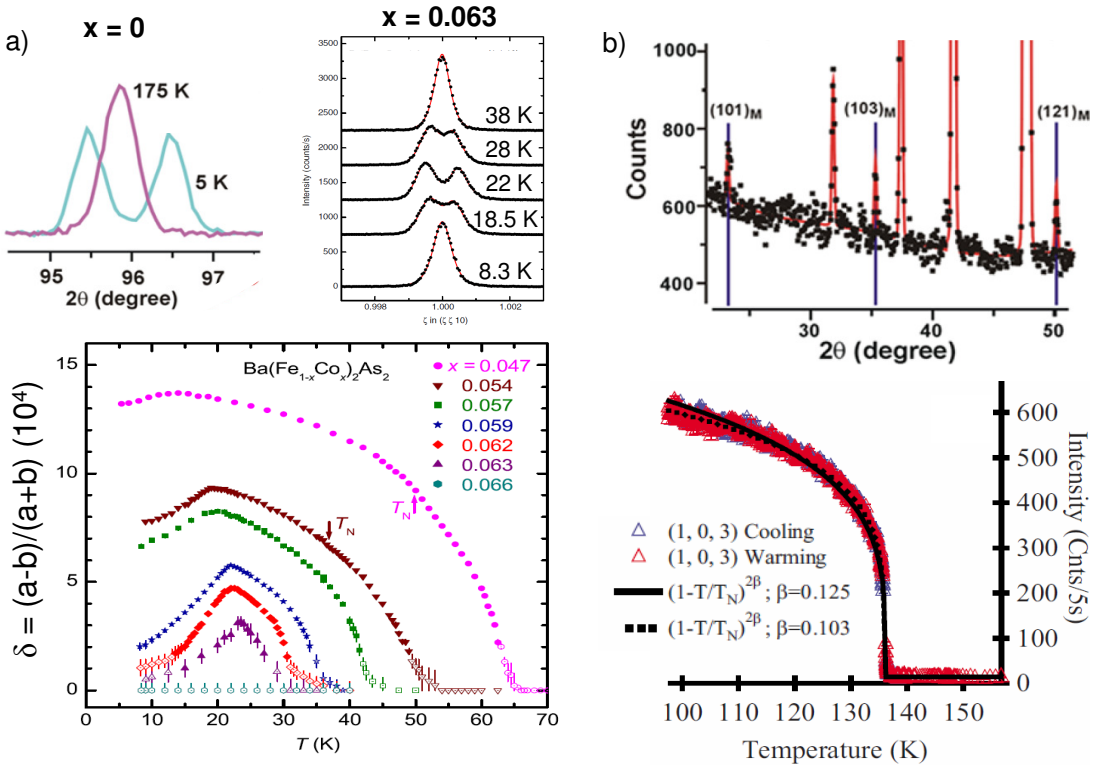



FIGURE 1.19 – a) Dédoublement de pics de Bragg structuraux à dopage nul (Huang et al., 2008), et proche du dopage optimal - Orthorhombicité en fonction de la température pour différents dopages (Nandi et al., 2010). b) Apparition de pics de Bragg magnétiques à 138K pour x = 0, et une de leur intensité en fonction de la température (Wilson et al., 2009).

### Mesures de transport et thermodynamiques

La transition magnéto-structurale se traduit aussi par un saut de chaleur spécifique et des anomalies dans la résistivité et la susceptibilité magnétique (Chu et al., 2009, Rullier-Albenque et al., 2009,Ni et al., 2008). La dépendance en température de la chaleur spécifique du $BaFe_2As_2$ montre une discontinuité marquée à 138K. Lorsque le dopage augmente, le saut s'élargit et s'atténue progressivement. Une observation plus poussée révèle deux ruptures de pentes, associées chacune à $T_s$ et à $T_N$ (Chu et al., 2009). Les mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique reportent des anomalies similaires (Rullier-Albenque et al., 2009,Ni et al., 2008) (Fig.1.20). Il en ressort aussi que plusieurs dopages montrent à la fois ces anomalies et une chute de résistivité/susceptibilité aux basses températures. Ils subissent alors trois transitions de phase, structurale, magnétique et supraconductrice.

### Mesures d'ARPES et d'oscillations quantiques

Dans le principe, nous avons vu que l'emboîtement des surfaces de Fermi crée une instabilité de vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{SDW} = (\pi, \pi)$. Le repliement des bandes a pour conséquence leur anticroisement et l'ouverture d'un gap dans les excitations électroniques à basse

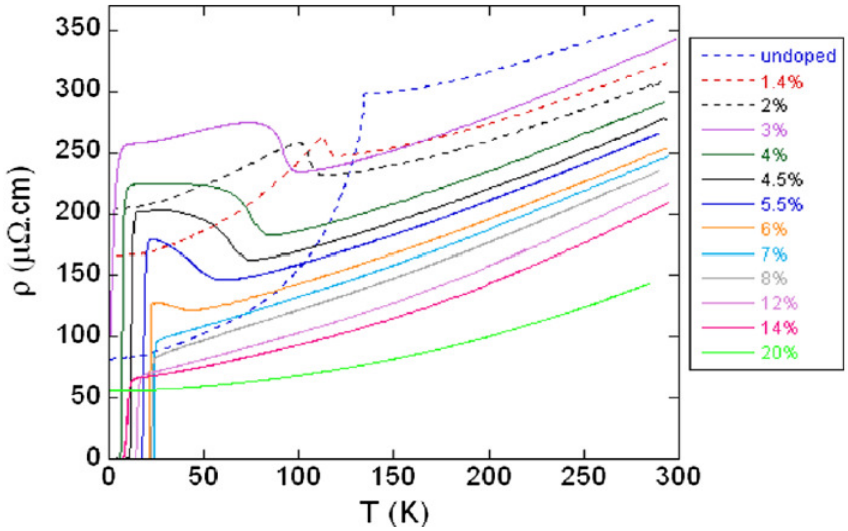



FIGURE 1.20 – Courbes de résistivité en fonction de la température pour différents dopages (Rullier-Albenque et al., 2009).

énergie. Il y a alors reconstruction de la surface de Fermi dans l'état magnétique. Vu que l'emboîtement est imparfait entre un cercle et une ellipse, le gap d'onde de densité de spin SDW (Spin Density Wave) est en principe anisotrope. Les régions dans l'espace des $k$ où l'emboîtement est quasi-parfait sont les régions où le gap SDW est le plus important (Fig.1.21).

Expérimentalement, les mesures d'ARPES à température ambiante pour le composé non dopé mesurent trois poches de type trou en Γ et deux de type électron en X et Y, *dans la représentation à 1Fe/maille*. La figure 1.22 les superpose avec le résultat obtenu après repliement *dans la représentation tétragonale paramagnétique*. Lorsque le composé est refroidi à basse température, la reconstruction de la surface de Fermi est partielle. Les poches électroniques elliptiques sont sévèrement réduites et seules leurs extrémités, mal emboîtées, ne sont pas affectées par l'ordre magnétique. Il reste alors des poches électroniques métalliques non affectées dans l'état magnétique. La présence de cône de Dirac au point $(0.75\pi, 0.75\pi)$ avec une dispersion électronique linéaire a également été reportée (Richard et al., 2010). Une forte reconstruction électronique dans la phase SDW est aussi illustrée par des mesures d'oscillations quantiques observant une très forte diminution de l'aire de la surface de Fermi (Analytis et al., 2009, Terashima et al., 2011).

Pour comprendre l'impact de la phase SDW sur la structure électronique, des complications peuvent provenir de l'anisotropie, qui rend inéquivalentes les directions $k_x$ et $k_y$, et du caractère 3D et multi-orbital des surfaces de Fermi. Notamment, des décalages de bandes sont observés sous $T_N$ (Yi et al., 2011, Kim et al., 2011b), que les repliements des bandes seuls ne permettent pas d'expliquer. Ces décalages qui accompagnent la reconstruction électronique dépendent des orbitales et soulèvent donc l'idée d'un ordre orbital (Yi et al., 2009, Shimojima et al., 2010).

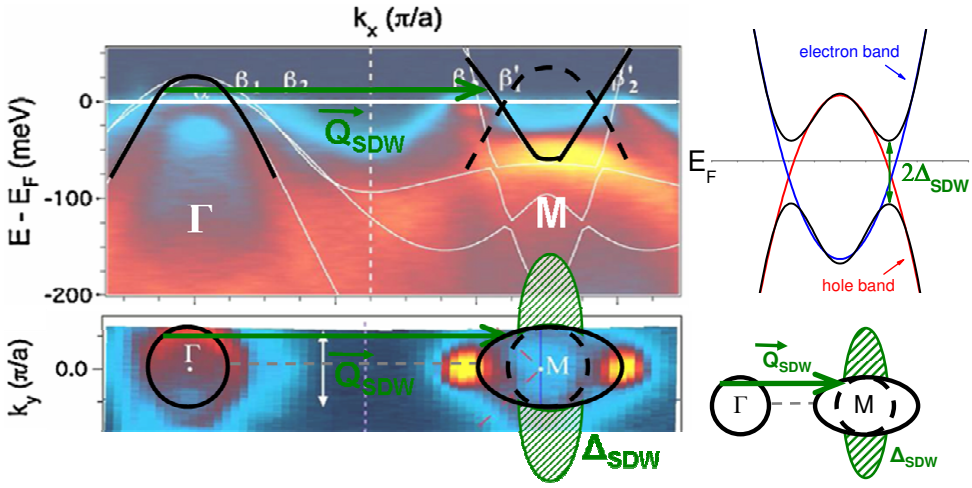



FIGURE 1.21 – Mesures d'ARPES sur lesquelles sont schématisés le repliement des bandes électroniques, ayant pour conséquence l'ouverture du gap SDW, et la reconstruction partielle de la surface de Fermi dans l'état magnétique (Richard et al., 2010).

### Mesures de réfléctivité infrarouge

Les mesures de réfléctivité infrarouge reportent aussi la reconstruction partielle de la surface de Fermi dans l'état magnétique. La partie réelle de la conductivité optique en énergie $\sigma_1(\omega)$ est reportée pour E//$ab$, pour $BaFe_2As_2$, à différentes températures sur la figure 1.23a. Elle montre clairement une perte de poids spectral sous $T_N$ à basse énergie [11], redistribué à plus haute énergie [12]. Ceci traduit l'ouverture d'un gap partiel SDW, où entre 80 et 90% de la surface de Fermi a été détruite. Les surfaces de Fermi étant partiellement gappées, le composé est toujours métallique sous $T_N$ (Hu et al., 2009, Pfuner et al., 2009, Akrap et al., 2009). Ces résultats montrent aussi deux échelles d'énergie, autour de 360 et 900 $cm^{-1}$, associées à la phase magnétique. Tandis que ces deux composantes spectrales sont présentes pour E//$ab$, seule la composante à basse énergie est observée pour E//$c$ (Chen et al., 2010c). L'évolution en dopage de $\sigma_1(\omega)$, dans l'état magnétique, montre que la redistribution de poids spectral ainsi que ces composantes spectrales sont beaucoup moins distinctes et prononcées à mesure que x augmente (Fig.1.23b) (Nakajima et al., 2010, Lucarelli et al., 2010). La signature du gap SDW faiblit à mesure que le magnétisme faiblit.

## 1.4.2 Modèle localisé et frustration magnétique

Pour décrire la phase magnétique, se pose d'abord la question de la nature du magnétisme. Les électrons des couches atomiques incomplètes sont délocalisés et forment des bandes d'énergie, où la largeur de bande intermédiaire implique une compétition entre l'énergie cinétique de bande, qui a tendance à délocaliser les électrons et les corrélations

11. 1 meV $\sim$ 8 $cm^{-1}$ $\sim$ 11.6 K
12. le poids spectral est simplement défini comme l'aire sous la courbe sur un intervalle donné $\int_0^{\omega_0} \sigma_1(\omega) d\omega$.

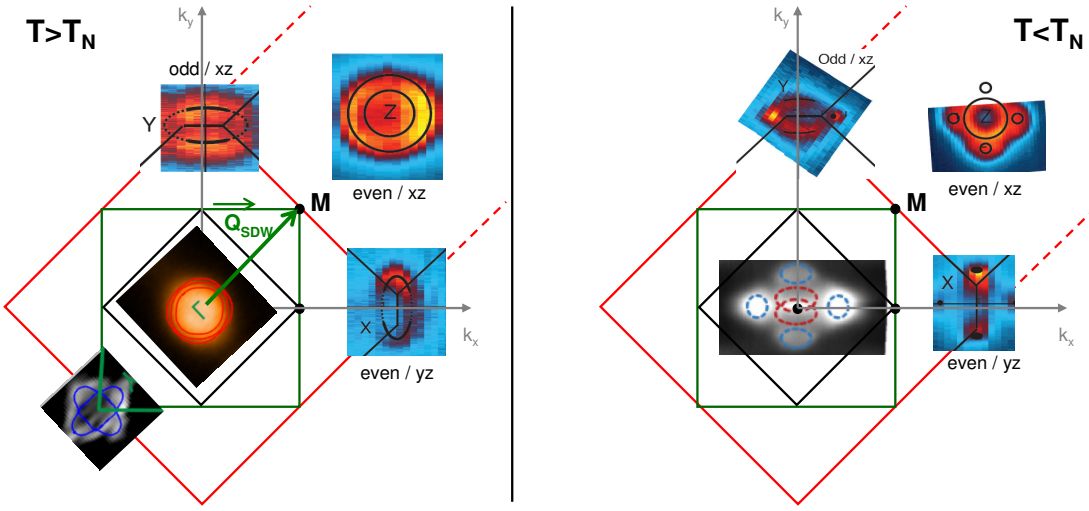



FIGURE 1.22 – Mesures d'ARPES représentées dans la maille à 1Fe/maille, superposées à celles représentées dans la maille tétragonale paramagnétique pour $T>T_N$, et à celles dans la maille orthorhombique magnétique pour $T<T_N$ (Fuglsang Jensen et al., 2011, Yi et al., 2011, Kim et al., 2011b).

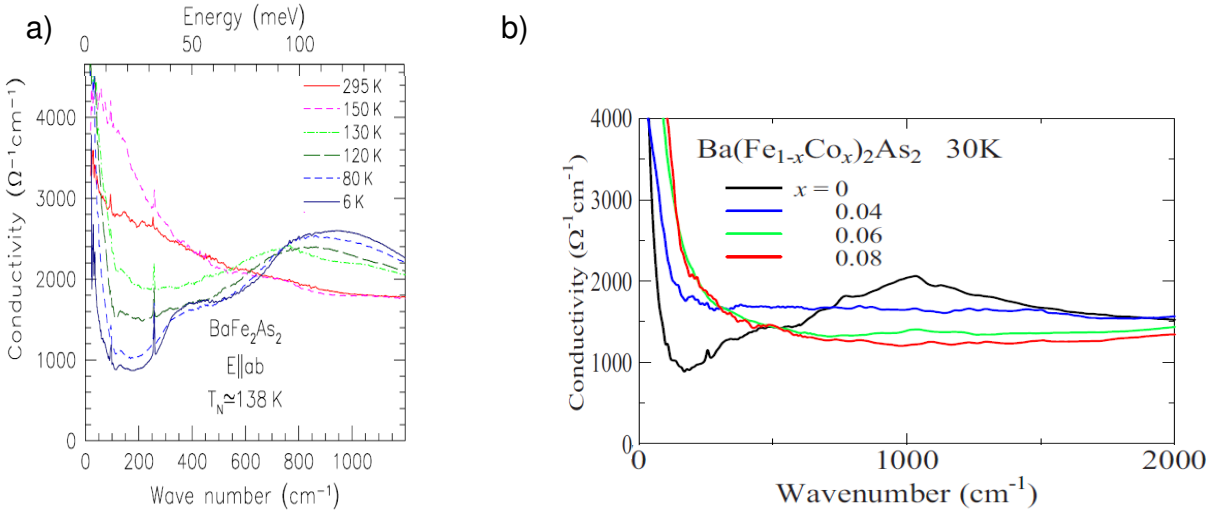



FIGURE 1.23 – a) Dépendance en température de la conductivité optique $\sigma_1(\omega)$ pour le composé non dopé $BaFe_2As_2$, pour E//ab (Akrap et al., 2009). b) Conductivité optique à basse température pour différents dopages, pour E//ab (Nakajima et al., 2010).

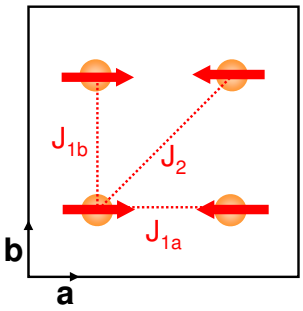



FIGURE 1.24 – Interactions d'échange entre les ions fer plus proches voisins $J_1$, et seconds plus proches voisins $J_2$, dans un modèle de magnétisme localisé (Yildirim, 2009).

électroniques, qui ont tendance à les localiser. La nature du magnétisme peut alors être localisé ou itinérant, ou sur le chemin entre ces deux extrêmes.

Dans un modèle de magnétisme localisé, où les moments magnétiques sont localisés sur les atomes de fer dans les pnictures de fer, les principales interactions d'échange sont l'interaction magnétique entre ions fer plus proches voisins $J_1$, et celle entre seconds plus proches voisins $J_2$, par l'intermédiaire des orbitales de l'arsenic (Fig.1.24). Elles sont importantes $J_1+2J_2 = 100\text{meV} \pm 20\text{meV}$, comparables, antiferromagnétiques et frustrées (Yildirim, 2009) [13]. Pour identifier la frustration, considérons le plan carré d'atomes de fer avec des moments magnétiques orientés de telle façon qu'ils satisfassent le couplage antiferromagnétique $J_1$. Ceci donne alors un ordre antiferromagnétique pur et le couplage antiferromagnétique $J_2$ ne peut pas être aussi satisfait. Le système est frustré et il supprime cette frustration magnétique en abaissant son énergie par une distorsion structurale. En adoptant une structure orthorhombique, les deux côtés du carré deviennent inéquivalents. Notons $J_{1a}$ l'interaction d'échange suivant l'axe $a$ orthorhombique et $J_{1b}$ celle suivant l'axe $b$. La configuration énergétiquement favorable est alors celle où $J_{1a}$ est antiferromagnétique et $J_{1b}$ ferromagnétique : la structure magnétique présente des bandes ferromagnétiques suivant $b$.

### 1.4.3 Modèle itinérant et 'nesting'

Un autre point de départ utilise le modèle du magnétisme itinérant pour décrire ces composés à base de fer. Dans cette représentation, les électrons des orbitales $d$ incomplètes du fer sont délocalisés dans des bandes de conduction. Le raisonnement pour comprendre la transition magnéto-structurale porte sur la structure électronique, où l'emboîtement des surfaces de Fermi est à l'origine de l'instabilité magnétique, comme abordé dans la section 1.4.1. Suivant la qualité du 'nesting', le gap SDW peut être anisotrope, d'amplitude plus ou moins importante. Prenons un modèle simplifié à deux bandes, une bande trou en $\Gamma$ et une bande électron en M, de dispersions électroniques associées :

13. selon les méthodes utilisées, $J_1$ peut être trouvé ferromagnétique dans la phase à haute température, ce qui conduit aussi à une frustration magnétique (Si and Abrahams, 2008).

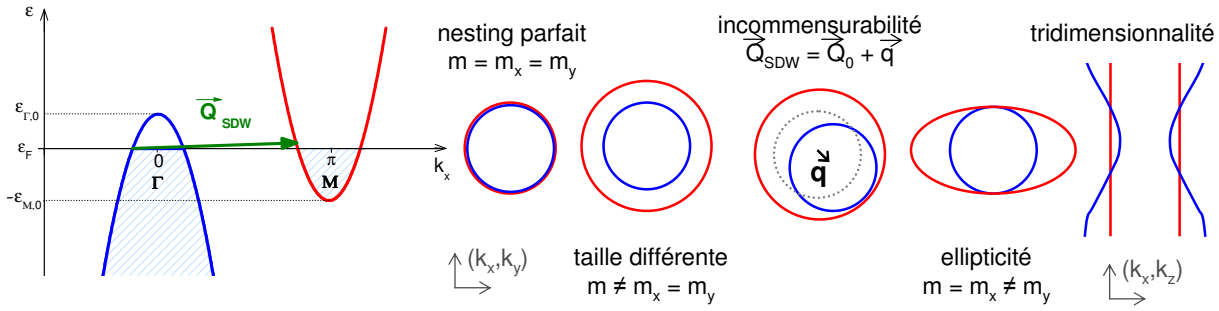



FIGURE 1.25 – Dispersion électronique simplifiée à deux bandes - Schéma de l'emboîtement de la poche trou Γ (bleu) et de la poche électron $M$ (rouge) pour différents paramètres.

$$\xi_\Gamma(\mathbf{k}) = \epsilon_{\Gamma,0} - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m} - \mu$$

$$\xi_M(\mathbf{k} + \mathbf{Q}_{SDW}) = -\epsilon_{M,0} + \frac{k_x^2}{2m_x} + \frac{k_y^2}{2m_y} - \mu$$

Dans la limite de la symétrie particule-trou, pour m=m$_x$=m$_y$, $\epsilon_{\Gamma,0} = \epsilon_{M,0}$, le nesting est parfait, le gap SDW est total et le système devient isolant. Plusieurs effets eloignent ces composés du nesting parfait. Pour m≠m$_x$=m$_y$ (ou $\epsilon_{\Gamma,0} \neq \epsilon_{M,0}$), deux poches circulaires concentriques de tailles différentes s'emboîtent. Aussi, le paramètre d'ordre SDW de moment $\mathbf{Q}_{SDW}$ peut être incommensurable tel que $\mathbf{Q}_{SDW} = \mathbf{Q}_0 + \mathbf{q}$, avec $\mathbf{Q}_0 = (\pi, \pi)$. Dans ce cas, deux poches circulaires non concentriques s'emboîtent. Pour m=m$_x$≠m$_y$, une poche circulaire et une poche allongée s'emboîtent. Si $\xi_\Gamma(\mathbf{k})$ n'est plus indépendante de k$_z$, la dispersion électronique suivant l'axe k$_z$ n'est pas plate, et la poche trou a un caractère 3D. Dans ce cas, un cylindre et un cylindre gondolé s'emboîtent (Fig.1.25). Ainsi, le nesting est imparfait car : la taille des poches est différente - l'ordre magnétique peut être incommensurable - la poche électronique est une ellipse - les poches trous sont tridimensionnelles (Fernandes and Schmalian, 2010b, Vorontsov et al., 2010). Ceci ne prend en compte que deux bandes sur les cinq existantes. Ces effets peuvent expliquer qualitativement la reconstruction partielle des surfaces de Fermi vue par ARPES et la redistribution de poids spectral vue en conductivité optique. Son évolution en dopage est alors attribuée à une détérioration des conditions de nesting.

### Discussion

Le modèle itinérant apparaît comme un meilleur point de départ dans la description des supraconducteurs à base de fer (discussion (Johnston, 2010)). Il semble naturel pour décrire ces systèmes métalliques, suffisamment éloignés d'une transition de Mott. Les calculs de DFT (Density Functional Theory) ont correctement prédit la structure magnétique. Même s'ils ont sous-estimé la valeur du moment magnétique, celui-ci reste faible, $0.87\mu_B$, comme le confirme les mesures de RMN, qui seraient clairement différentes dans le contexte du magnétisme localisé (Laplace et al., 2009). Le magnétisme localisé reste

surtout une bonne approche phénoménologique pour décrire le spectre des excitations magnétiques. Cependant, certains restent sceptiques sur la compatibilité des conditions de nesting en dopage avec l'évolution du gap SDW (Liu et al., 2010). D'autres sondes comme la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) détectent une composante localisée dans le magnétisme (Arcon et al., 2010). La réelle nature du magnétisme dans ces composés est sans doute à mi-chemin entre ces deux modèles. Généralement, le modèle itinérant est pris pour point de départ, dans lequel sont rajoutés des effets de localisation (Kou et al., 2009, You et al., 2011). Les instabilités aux transitions de phase sont alors issues du couplage entre les électrons localisés et itinérants. Pour justifier $T_s > T_N$, l'effet du couplage magnéto-élastique dans un système itinérant a été étudié. Il a été montré notamment que l'effet des fluctuations magnétiques sur les constantes élastiques de cisaillement du réseau peut expliquer $T_s > T_N$ (Paul, 2011). Ces modèles peuvent être raffinés avec des idées comme un ordre nématique voir orbital.

### 1.4.4 Anisotropie et nématicité

La transition magnéto-structurale implique une distorsion orthorhombique et la mise en ordre des moments magnétiques du fer. Dans sa description même, une forte anisotropie des propriétés dans le plan (a,b) de l'espace réel, ou ($k_x$, $k_y$) de l'espace réciproque est présente. En effet, les directions a et b deviennent inéquivalentes en terme de paramètre de maille ($a > b$) et de couplage magnétique (antiferromagnétique suivant $a$, ferromagnétique suivant $b$). Les grandeurs observées montrent cette forte anisotropie planaire, comme les fluctuations magnétiques à basse énergie, à la fois dans l'état normal et supraconducteur (Li et al., 2010, Lester et al., 2010, Park et al., 2010). Travailler avec des monocristaux, rendus monodomaines par l'application d'une pression uniaxiale permet d'étudier cette anisotropie planaire. De telles mesures de résistivité montrent que $\rho_a$ et $\rho_b$ sont très différentes au-dessus et au-dessous de la transition, particulièrement pour des dopages entre 0.02 et 0.04 (Fig.1.26). Le signe de l'anisotropie est contre-intuitif $\rho_a < \rho_b$ : les électrons se déplacent plus facilement le long de la direction antiferromagnétique que celle ferromagnétique (Tanatar et al., 2010b). Ceci ne suit pas simplement la distorsion orthorhombique, qui décroît de façon monotone le long du diagramme de phase. L'anisotropie de la conductivité pourrait être attribuée à l'anisotropie de la vitesse de Fermi (Valenzuela et al., 2010).

Dans un ordre nématique, une symétrie par rotation est spontanément brisée, sans briser la symétrie par translation. Dans les pnictures de fer, la présence d'un ordre nématique à haute température est suggérée (Chuang et al., 2010). Il présenterait une nanostructure électronique statique et unidirectionnelle alignée suivant $a$, d'où l'existence d'une direction privilégiée. Théoriquement, les fluctuations de spin induiraient l'ordre structural par le biais d'un ordre nématique (Cano et al., 2010). Elles conduiraient à l'émergence de degrés de liberté nématiques à haute température, qui se couplent aux degrés de liberté élastiques du réseau. Le couplage magnéto-elastique est alors compris par des fluctuations nématiques, pour lesquelles les liaisons connectant des spins anti-paralléles s'étendent, et celles connectant des spins paralléles se contractent (Fernandes et al., 2010a). Ceci impliqueraient l'existence de domaines fluctuants, délimités par des frontières dynamiques,

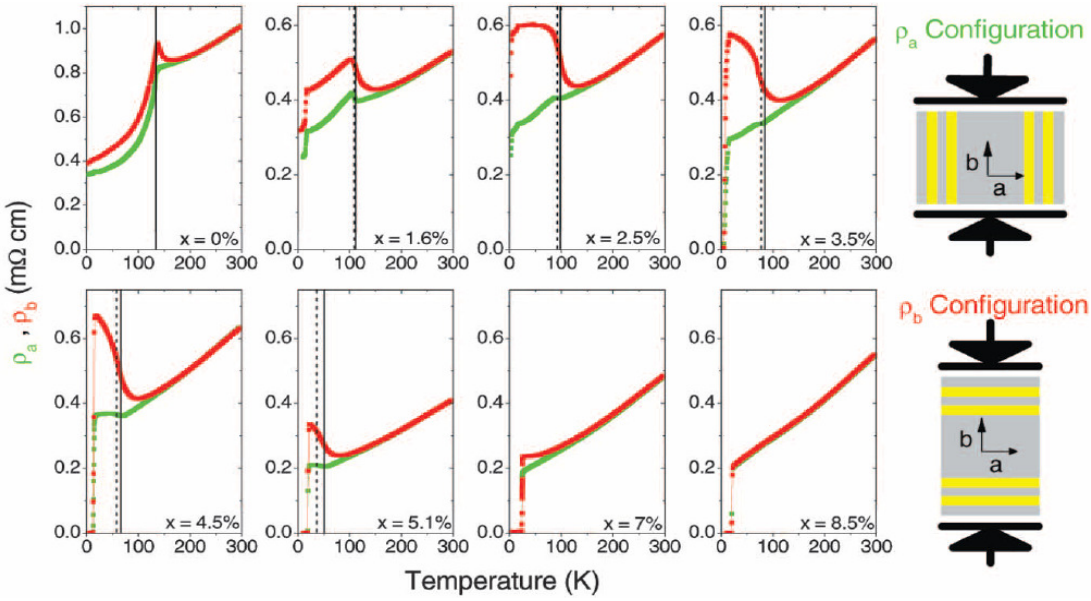



FIGURE 1.26 – Courbes de résistivité planaire $\rho_a$(T) (vert) et $\rho_b$(T) (rouge) pour différents dopages. Les flêches noires indiquent la direction de la pression uniaxiale utilisée pour rendre l'échantillon monodomaine (Chu et al., 2010).

incohérents entre $T_s$ et $T_N$ mais orientés (Mazin and Johannes, 2008). Dans ce cas, la transition structurale précéderait la transition magnétique.

### 1.4.5 Ordre orbital

Une façon alternative de rendre compte de l'anisotropie est de prendre en compte le caractère orbital des bandes électroniques. Les orbitales $d$ des atomes de fer déterminent les propriétés électroniques de ces matériaux. Prendre en compte la directionnalité des orbitales du fer et leur symétrie aura un impact fort dans la compréhension de l'anisotropie et des transitions électroniques interbandes permises. Il faut d'abord décrire la configuration électronique du fer $Fe^{2+}$ : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$. Il y a donc 6 électrons sur les couches incomplètes $d$. Il y a cinq orbitales $d$ dégénérées de l'ion fer libre : $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$, $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$, dans lesquelles se répartissent ces électrons. Les directions x et y sont suivant les liaisons Fe-Fe dans le plan carré des atomes de fer, et z la direction perpendiculaire à ce plan. Les atomes de fer sont situés au centre d'un tétraèdre de quatre atomes d'arsenic. Dans l'environnement d'un champ cristallin tétraédrique, la dégenérescence est levée et l'énergie des orbitales est abaissée ou augmentée suivant leur directionnalité, pointant ou non vers les orbitales $4p$ du ligand arsenic [14]. Les niveaux d'énergie des orbitales du fer se scindent alors en deux groupes, $t_2$ et $e$. Les niveaux $e$ contiennent les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$, doublement dégénérées. Les niveaux $t_2$ contiennent les autres, triplement dégénérées. En rajoutant l'influence du champ tétragonal, plus faible, il y a levée de dégénerescence, vu que les atomes de fer n'ont pas de voisins proches dans la direction z (Krüger et al.,

14. de configuration $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$

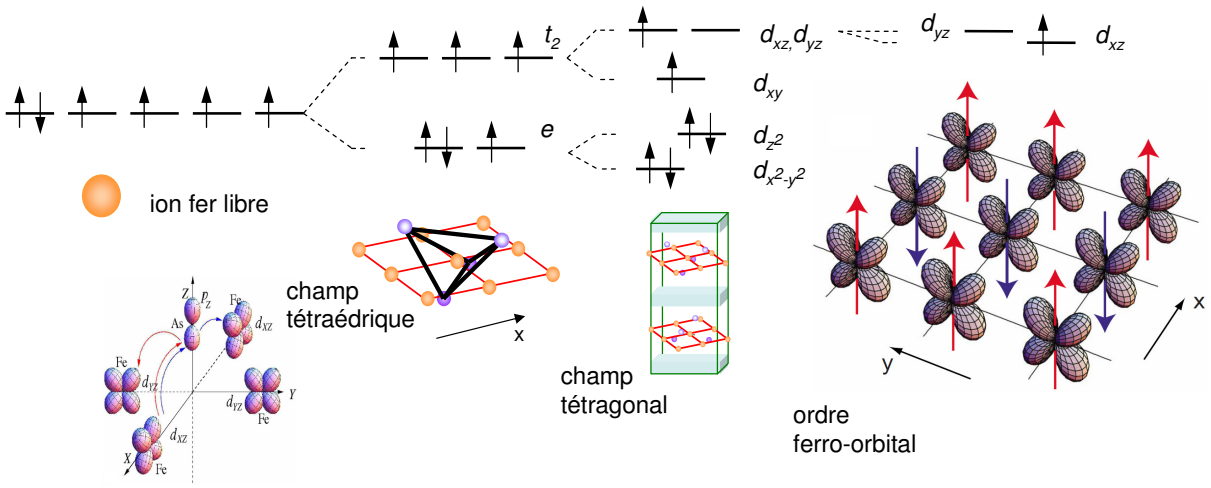



FIGURE 1.27 – Niveaux d'énergie des orbitales de l'ion fer libre / dans un champ tétraédrique, avec une illustration de la directionnalité des orbitales / dans un champ tétragonal - Ordre ferro-orbital suggéré pour expliquer l'origine de la transition magnéto-structurale (Lv et al., 2010).

2009). Ceci est la représentation la plus simpliste des niveaux d'énergie des orbitales du fer, déterminés par le champ des ligands et la symétrie locale (Fig.1.27). Pour être plus complet, il faudrait introduire leur hybridation avec les orbitales de l'arsenic et le couplage spin-orbite, par exemple (Wu et al., 2008). L'important est que les orbitales $d_{xz}$ et $d_{yz}$ sont forcément dégénérées dans l'état normal paramagnétique.

Pour remplir ces niveaux, il faut utiliser le principe d'exclusion de Pauli, qui empêche deux électrons de même spin d'être au même endroit en même temps. Les interactions entre électrons sont la répulsion coulombienne intra-orbitale, incluant le couplage de Hund qui tend à maximiser le spin total, et un terme inter-orbital. La configuration énergétiquement favorable dépend de la différence entre le cas avec des électrons non appariés dans des niveaux d'énergie supérieure (configuration de Hund) et celui avec des électrons appariés dans des niveaux de plus basse énergie (champ cristallin fort). Dans le cas des composés supraconducteurs à base de fer, le remplissage de Hund donnerait un spin total beaucoup trop grand (S=2). Ainsi, il est préféré une configuration pour laquelle le champ tétraédrique est plus important que le couplage de Hund, lui-même plus important que le champ tétragonal. Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ sont alors complètement remplies avec des électrons plutôt localisés, et les orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ sont partiellement remplies avec des électrons plutôt itinérants.

Dans cette configuration électronique, si une instabilité bouge localement un électron d'une orbitale $d_{yz}$ à $d_{xz}$, ou si elle léve la dégénerescence de ces orbitales, elles sont alors inégalement occupées. L'instabilité peut venir du fait que les moments locaux de spin interagissent avec les électrons itinérants des orbitales $d_{yz}$ et $d_{xz}$ dégénérées, ou de la répulsion coulombienne inter-orbitale, ou d'une distorsion Jahn-Teller. Les électrons occupent préférentiellement une orbitale plutôt qu'une autre : c'est un ordre orbital (Lee et al., 2009), qui est proposé comme étant l'instabilité à l'origine de la transition magnéto-

structurale. Ainsi, la densité d'état à $E_F$ a un fort caractère orbital. La polarisation des orbitales, c'est-à-dire leur différence d'occupation au niveau de Fermi, est importante, même si l'occupation totale pour chaque orbitale indépendamment peut être proche. La configuration magnétique la plus favorable est un ordre ferro-orbital (Fig.1.27) (Lv et al., 2010). Dès que l'ordre ferro-orbital à longue portée existe, les orbitales $d_{xz}$ deviennent plus occupées macroscopiquement et la liaison suivant x devient plus longue. Cet ordre conduit à la transition structurale et magnétique. Les directions x et y deviennent inéquivalentes en terme de structure et de magnétisme. L'anisotropie des propriétés planaires, mesurée en résistivité, ARPES, Scanning Tunneling Spectroscopy STM, pourrait s'expliquer par un ordre orbital (Chen et al., 2010a, Lv et al., 2009).

## 1.5 Etat supraconducteur

Après avoir décrit l'état magnétique, nous nous intéressons à l'état supraconducteur. Dans les supraconducteurs à base de fer, la description microscopique de l'état supraconducteur en paires de Cooper est robuste. Cependant, le mécanisme d'appariement des électrons en paires de Cooper supraconductrices reste toujours à déterminer, le simple couplage électron-phonon étant insuffisant. Pour déterminer la nature du potentiel d'interaction à l'origine de l'appariement électronique, on cherche à déterminer le paramètre d'ordre supraconducteur, en mesurant expérimentalement la symétrie et l'amplitude du gap supraconducteur, et à le rattacher théoriquement à un mécanisme d'appariement (pour une revue sur la symétrie et la structure du gap supraconducteur des pnictures de fer voir (Hirschfeld et al., 2011)).

### 1.5.1 Description du paramètre d'ordre supraconducteur

La transition de phase supraconductrice est liée à une brisure spontanée de l'invariance de jauge. Cette brisure de symétrie impliquée dans l'état apparié se retrouve dans les propriétés de symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur. La fonction d'onde macroscopique de l'état supraconducteur, ou paramètre d'ordre de Ginzburg-Landau, est proportionnelle à l'énergie du gap supraconducteur $\Delta$ (Tsuei and Kirtley, 2000). L'utilisation de $\Delta(\mathbf{k})$ comme paramètre d'ordre supraconducteur capture l'essence de la cohérence de phase macroscopique de l'état supraconducteur. Il est caractérisé par son amplitude et sa phase. La symétrie du gap est le reflet de l'origine microscopique de l'appariement des électrons et peut être déterminée expérimentalement.

Pour des fermions, la fonction d'onde totale est anti-symétrique dans l'échange de deux particules. Comme la partie de spin est anti-symétrique car les paires de Cooper sont singulets (voir Fig.1.8), la partie orbitale de la fonction d'onde des paires de Cooper est alors symétrique. Le gap supraconducteur a donc la même symétrie que les orbitales paires. Pour le groupe $D_{4h}$ d'une structure tétragonale dans le cas de paires singulets, le gap supraconducteur peut avoir comme symétries possibles les symétries des orbitales $s$, $d_{x^2-y^2}$ ou $d_{xy}$ (Scalapino, 1995, Tsuei and Kirtley, 2000). Ceci est étendu au cas d'un gap $s^*$, anisotrope.

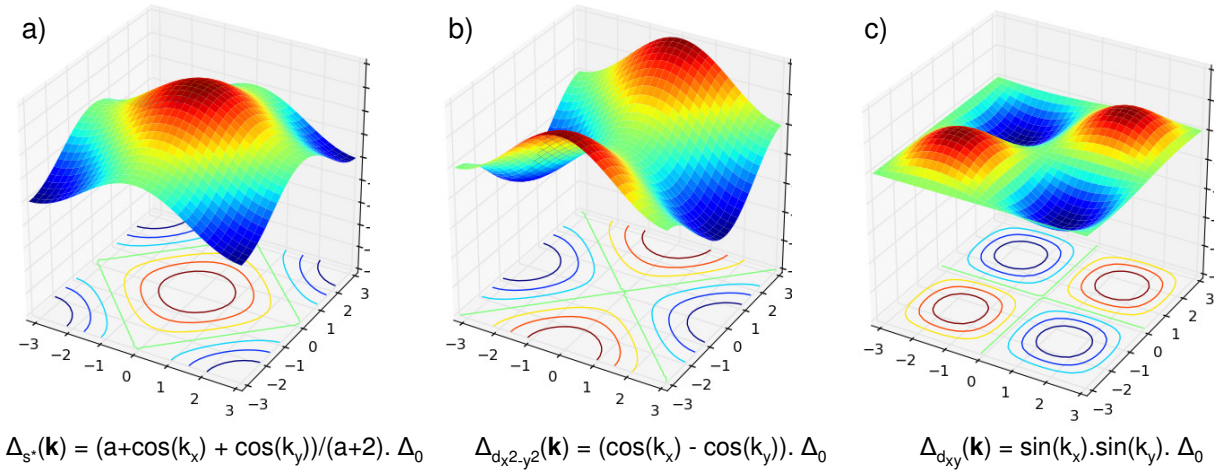



FIGURE 1.28 – Représentations dans l'espace $(k_x, k_y)$ d'un gap supraconducteur de symétrie a) $s^*$, b) $d_{x^2-y^2}$, c) $d_{xy}$.

$$\Delta_s = \Delta_0$$

$$\Delta_{s*} = (a + cos(k_x) + cos(k_y))/(a+2).\Delta_0$$

$$\Delta_{d_{x^2-y^2}} = (cos(k_x) - cos(k_y)).\Delta_0$$

$$\Delta_{d_{xy}} = (sin(k_x).sin(k_y)).\Delta_0$$

Ces fonctions sont représentées sur la figure 1.28. Il est crucial de voir dans quelles conditions ces fonctions s'annulent pour identifier les noeuds du gap supraconducteur, caractéristiques de chaque symétrie. Déterminer expérimentalement si le gap supraconducteur s'annule et dans quelles directions permet de discriminer parmi les paramètres d'ordres possibles. Ainsi, le gap de symétrie $s$ est une constante, indépendante de $\mathbf{k}$, et ne présente donc pas de variations dans l'espace réciproque. Le gap de symétrie $s^*$ est anisotrope tel que $\Delta_{min} = \frac{(a-2)}{(a+2)}.\Delta_{max}$, avec des noeuds accidentels pour a = 2 (Fig.1.28a). Le gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ présente des lignes où le gap s'annule dans les directions ($\pm\pi$,$\pm\pi$) (Fig.1.28b), tandis qu'elles sont suivant les directions (0,$\pm\pi$)-($\pm\pi$,0) pour le gap de symétrie $d_{xy}$ (Fig.1.28c). Il est important de voir le changement de signe du paramètre d'ordre au passage d'une ligne de noeuds, qui signifie un déphasage de $\pi$ dans la fonction d'onde des paires de Cooper.

Le nombre et l'emplacement des noeuds dépendent fortement de la topologie de la surface de Fermi et du remplissage de la structure de bande étudiée. La figure 1.29 représente l'ouverture d'un gap supraconducteur au niveau de Fermi dans le cas de dispersions paraboliques suivant les directions $k_x$ et $k_y$ pour différentes symétries. L'énergie de l'état fondamental supraconducteur, ou énergie d'excitation à un fermion s'écrit alors $E(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\xi^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(\mathbf{k})}$, avec $\xi(\mathbf{k})$ la dispersion électronique. Le gap de symétrie $s$ s'ouvre le long de la surface de Fermi de façon isotrope, et anisotrope dans le cas $s^*$. Les bandes électroniques ne sont pas affectées dans les directions nodales pour les gaps de

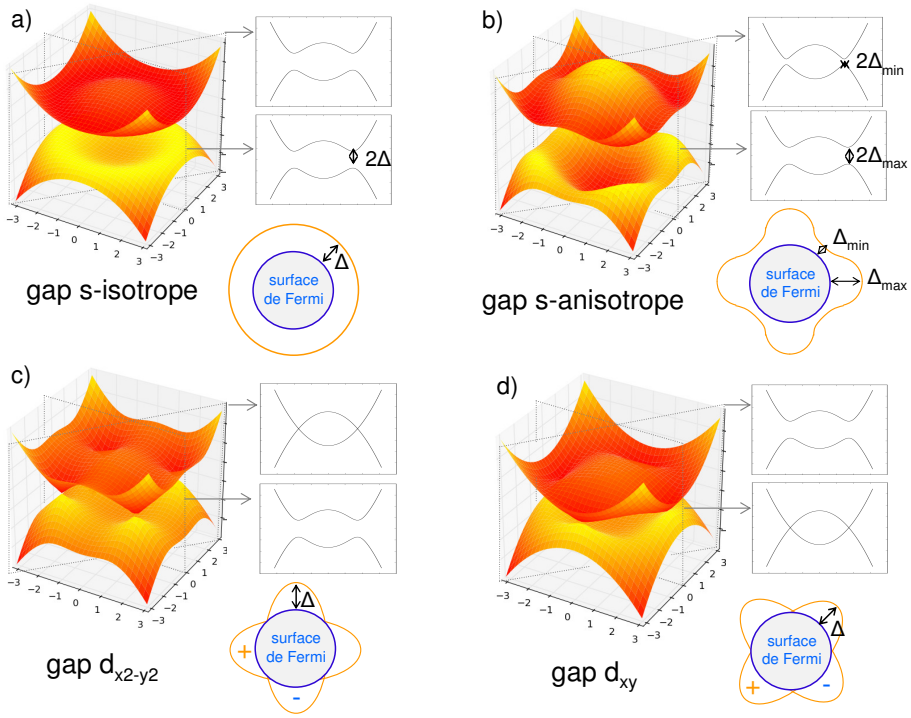



FIGURE 1.29 – Dispersion électronique $E(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\xi^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(\mathbf{k})}$ pour des dispersions $\xi(\mathbf{k})$ paraboliques et pour des gaps supraconducteurs de symétrie a) $s$ isotrope, b) $s^*$ anisotrope, c) $d_{x^2-y^2}$, d) $d_{xy}$. Les dispersions electroniques suivant les directions $(0,\ \pi)$ et $(\pi,\ \pi)$ sont aussi représentées dans chaque cas. Les schémas illustrent les différentes symétries du gap supraconducteur avec les régions où il s'annule et ses changements de signe.

symétrie $d_{x^2-y^2}$ et $d_{xy}$. Les schémas associés illustrent l'ouverture du gap supraconducteur et mettent en avant ses régions nodales et ses changements de signe.

Dans le cas des supraconducteurs à base de fer, la structure électronique présente plusieurs bandes au niveau de Fermi. Dans ces systèmes multi-bandes, un gap supraconducteur peut s'ouvrir sur chacune de ces bandes. Il peut alors être différent d'une bande à l'autre. Ceci multiplie les configurations de gaps supraconducteurs possibles. Par la suite, plusieurs configurations seront envisagées et sont décrites ici dans leur principe (Paglione and Greene, 2010, Mazin, 2010). Elles se basent sur un un modèle à deux bandes, une bande de type trou en centre de zone et une de type électron en bord de zone, avec un gap supraconducteur s-isotrope qui s'ouvre sur la poche trou. Le gap de la poche électron peut être de symétrie s-isotrope, de même signe que celui de la poche trou (Fig.1.30a), symétrie appelée $s++$, ou de signe opposé (Fig.1.30b), symétrie appelée $s\pm$. Cette dernière est particulièrement intéressante car elle présente un changement de signe du paramètre d'ordre sans présence de noeud sur les surfaces de Fermi. Ceci n'est jamais le cas pour un système à une bande, où un changement de signe du gap implique forcément la présence de noeuds et une symétrie $d$. Elle est étendu au cas d'un gap électronique s-anisotrope $s^*$ avec possiblement des noeuds accidentels (Fig.1.30c), appelée 'extended-s$\pm$' en anglais

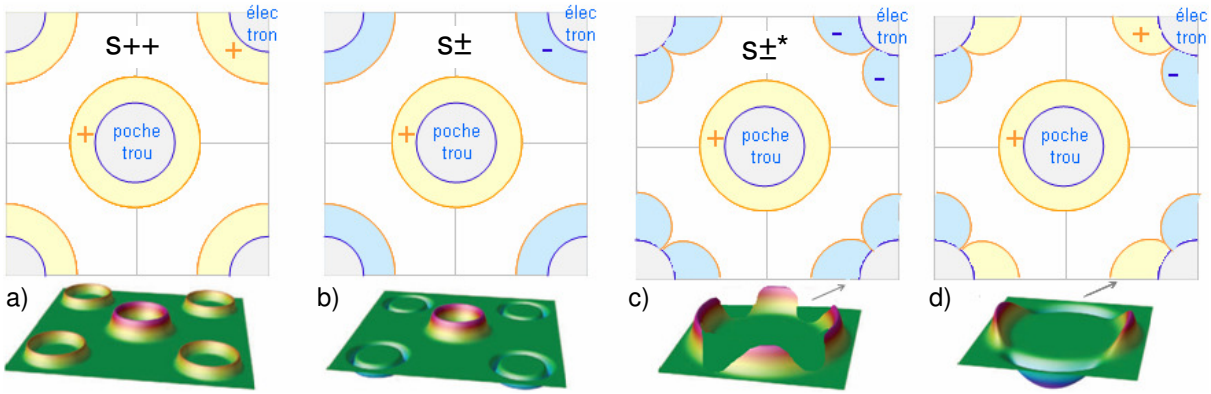



FIGURE 1.30 – Symétries possibles du gap supraconducteur dans le cas de deux bandes, une de type trou au centre de la zone de Brillouin et une de type électron en bord de zone. a) $s++$ : deux gaps isotropes de symétrie $s$ sur chacune des bandes de même signe. b) $s\pm$ : deux gaps isotropes de symétrie $s$ de signe opposé. c) $s\pm^*$ : deux gaps de symétrie $s$ de signe opposé, un isotrope et l'autre anisotrope avec possiblement des noeuds accidentels. d) un gap de symétrie $s$ isotrope et un gap de symétrie $d$.

ou notée ici $s\pm^*$. Nous précisons que des noeuds accidentels ne sont pas imposés par la symétrie du paramètre d'ordre mais que c'est l'anisotropie en amplitude du gap, variant entre $\Delta_{max}$ et $\Delta_{min}$, qui vient à annuler les minima du gap. Le cas d'un gap de symétrie $d$ sur la poche électronique peut être évoqué si la présence claire de noeuds est mise en évidence (Fig.1.30d). Il est donc nécessaire de connaître la dépendance en $\mathbf{k}$ de l'amplitude du gap et les changements de signe inter- et intra-bande pour déterminer complétement le paramètre d'ordre supraconducteur.

La connaissance du paramètre d'ordre supraconducteur permet de dégager des propriétés du potentiel d'interaction à l'origine des paires de Cooper. Dans le formalisme BCS, le gap supraconducteur se calcule avec la relation self-consistente :

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{k'}} \frac{V(\mathbf{k}-\mathbf{k'}).\Delta(\mathbf{k'})}{2E(\mathbf{k'})}$$

où V($\mathbf{k}$) représente le potentiel d'interaction entre les électrons appariés (Scalapino, 1995). Ceci est valable dans la limite de couplage faible pour un système à une bande, mais peut être généralisé pour un couplage fort dans le cas d'un système à deux bandes (Hirschfeld et al., 2011). Ici, nous illustrons de façon rudimentaire la discussion avec l'équation BCS. Dans le cas d'un potentiel attracteur (V<0), inter- ou intra-bande, le gap ne change pas de signe $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(\mathbf{k'})$ et ne présente pas de noeuds. Il sera de symétrie $s$ dans le cas d'une bande et $s++$ dans le cas multi-bande. Dans le cas d'un potentiel répulsif (V>0), le gap change de signe $\Delta(\mathbf{k}) = -\Delta(\mathbf{k'})$. Pour un potentiel répulsif intra-bande, le gap présente des noeuds et est de symétrie $d$ sur la bande. Pour un potentiel répulsif inter-bande, le gap change de signe d'une bande à l'autre et est de symétrie $s\pm$. L'anisotropie du gap supraconducteur peut venir directement d'une dépendance en moment du potentiel d'interaction. Plus précisément, la variation du poids des différentes orbitales $d$ du fer sur

| technique | x (%) | $T_c$ (K) | $\Delta^1_{SC}$ (meV) | $\Delta^2_{SC}$ (meV) | référence |
|---|---|---|---|---|---|
| spectroscopie tunnel | 7 | 22 | - | 7 | (Massee et al., 2009) |
| | 7 | 24 | - | 7.6 | (Nishizaki et al., 2010) |
| | 10 | 25 | - | 6.3 | (Yin et al., 2009) |
| | 6 | 14 | 4 | 8 | (Teague et al., 2011) |
| ARPES | 7.5 | 25.5 | 4.5 | 6.7 | (Terashima et al., 2009) |
| spectroscopie Raman | 6 | 24 | 4.6 | 7.4 | (Muschler et al., 2009) |
| $\lambda(T)$ | 7 | 22.4 | 2.5 | 6.4 | (Luan et al., 2011) |
| chaleur spécifique | 5.8 | 24.3 | 2 | 5.2 | (Hardy et al., 2010a) |
| | 7 | 21.4 | 1.75 | 4 | (Hardy et al., 2010b) |
| | 8 | 20 | 1.65 | 3.75 | (Gofryk et al., 2010) |
| PCAR | 10 | 24 | 3.8 | 8.2 | (Tortello et al., 2010) |
| $\mu$SR | 7.4 | 22.5 | 3 | 6 | (Williams et al., 2009) |
| spectroscopie infrarouge | 8 | 22.5 | - | 6.2 | (Lobo et al., 2010) |
| | 6 | 25 | - | 5 | (Nakajima et al., 2010) |
| | 6 | 25 | 1.85 | - | (Gorshunov et al., 2010) |
| | 7.5 | 25 | 3.1 | 7.4 | (Tu et al., 2010) |
| | 7 | 23 | 3.1 | 7 | (van Heumen et al., 2010) |
| | 8 | 25 | 1.1 | 3.1 | (Wu et al., 2010) |
| spectroscopie terahertz | 10 | 22 | 3 | 8 | (Fischer et al., 2010) |
| | 8 | 22.5 | 1.9 | 6.8 | (Perucchi et al., 2010) |

TABLE 1.2 – Tableau résumant les énergies de gap supraconducteur autour du dopage optimal, mesurées par différentes techniques expérimentales basées sur la spectroscopie tunnel, l'ARPES (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy), la spectroscopie Raman, la longueur de pénétration de London $\lambda(T)$, la chaleur spécifique, la 'Point Contact Andreev Reflection' (PCAR), la $\mu$SR (Muon Spin Rotation), la spectroscopie infrarouge et terahertz.

les surfaces de Fermi, la nécessité de supprimer la répulsion coulombienne et de réduire ses effets de diffusion intra-bande conduiraient à l'anisotropie de $\Delta(\mathbf{k})$ (Maier et al., 2009). Ainsi, la détermination du paramètre d'ordre supraconducteur permet de discriminer les scénarios décrivant l'origine de l'interaction d'appariement.

### 1.5.2 Mesures du gap supraconducteur

#### Energie du gap supraconducteur

Nous nous intéressons aux mesures expérimentales du gap supraconducteur. Nous nous concentrons sur les résultats sur le composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, au dopage optimal ($T_c \sim 24$K pour $0.06 \leq x \leq 0.075$) dans un premier temps. La majorité des mesures expérimentales reportent deux échelles d'énergie qui se rapportent au gap supraconducteur, $\Delta^1_{SC}$ et $\Delta^2_{SC}$. Leurs valeurs extrapolées à température nulle sont reportées dans le tableau 1.2. Pour expliquer ces deux échelles d'énergie, les interprétations prennent deux directions : ces deux échelles d'énergie sont associées soit à deux gaps supraconducteurs isotropes de symétrie $s$ qui s'ouvrent sur des bandes différentes, soit à l'anisotropie d'un

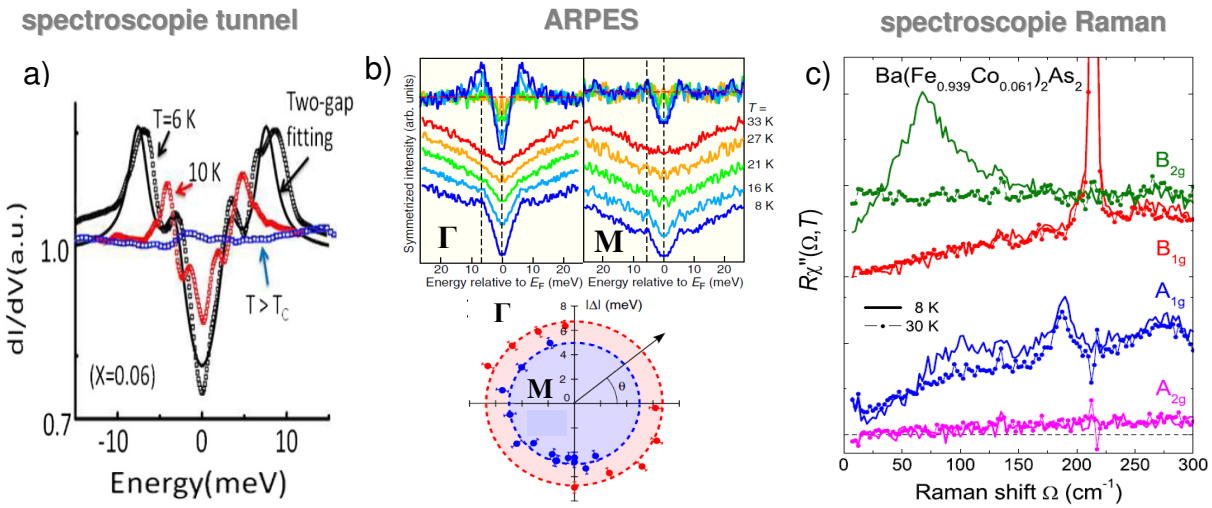



FIGURE 1.31 – a) Conductance différentielle ($\propto$ densité d'états), en fonction de la différence de potentiel pointe-échantillon (Teague et al., 2011). b) Courbes de distribution d'énergie en température, en $\Gamma$ et en $M$ et dépendance angulaire de l'énergie des gaps (Terashima et al., 2009). c) Réponse Raman dans différentes symétries dans l'état normal et supraconducteur (Muschler et al., 2009).

gap supraconducteur qui s'ouvre sur une bande dont les valeurs maximales et minimales d'amplitude induiraient $\Delta^1_{SC}$ et $\Delta^2_{SC}$. De toutes les valeurs de gap supraconducteur mesurées pour ce composé pour $T_c \sim 24$K, trois groupes de valeurs ressortent autour de 1.7meV, 3.6meV et 7meV ($\pm$0.6meV), ce qui correspond à $\frac{2\Delta}{k_B T_c} \sim 1.6$ - 3.5 - 6.8. Une échelle d'énergie correspondrait à la théorie conventionnelle BCS tandis que les autres s'en écartent largement. Notons que dans un modèle BCS étendu à deux gaps, l'un est supérieur et l'autre inférieur à la valeur standard BCS $\Delta^1_{SC} < \Delta_{BCS} < \Delta^2_{SC}$ (cas de $MgB_2$). Les disparités dans les mesures pourraient être issues de sensibilités différentes suivant les sondes à la poche électronique ou trou, à la dispersion suivant $k_z$, voir aux effets de surface : différentes sondes peuvent être sensibles à différents gaps.

### Symétrie du gap supraconducteur

Pour déterminer la symétrie du gap supraconducteur, les techniques expérimentales se basent sur le comportement des observables mesurées dans la phase supracondutrice, qui diffèrent selon la symétrie du gap. Un ajustement des courbes expérimentales par un modèle théorique est souvent nécessaire. Les résultats permettent d'exclure assez systématiquement une pure symétrie $d$ ou $s$-conventionnelle (c.à.d un seul gap de symétrie $s$ isotrope).

Plus précisément, les mesures de spectroscopie tunnel reportent un ou deux gap supraconducteurs, avec des disparités d'amplitude suivant l'endroit de la surface de l'échantillon sondé (Fig.1.31a). Des pics sous l'énergie du gap, ou 'subgap peaks', dans le coeur des vortex ne sont pas observés contrairement au cas des supraconducteurs de gap $d$, comme les cuprates, ou de gap $s$-conventionnel. Les mesures d'ARPES reportent deux gaps isotropes

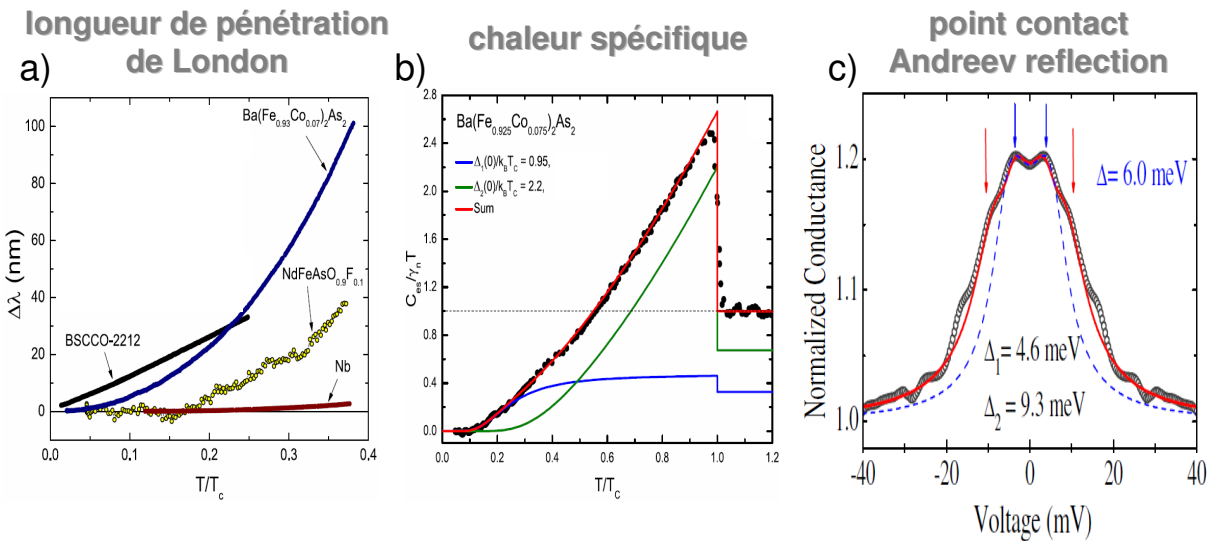



FIGURE 1.32 – a) Longueur de pénétration de London $\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0)$ en fonction de la température pour différents composés (Gordon et al., 2009b). b) Chaleur spécifique électronique ajustée par un paramètre d'ordre à deux gaps (Hardy et al., 2010b). c) Courbe de conductance à basse température, ajustée par un ou deux gaps (Tortello et al., 2010).

de symétrie $s$, un autour de la poche trou en $\Gamma$, et un autour de la poche électronique en $M$, d'amplitudes différentes. Le gap en $\Gamma$ est 1,5 fois plus grand que celui en $M$ (Fig.1.31b). Ces deux échelles d'énergie sont observées dans les mesures de spectroscopie Raman, dans deux configurations différentes (Fig.1.31c), dont l'une sonderait la poche électronique et présenterait un gap plutôt de symétrie $s^*$ fortement anisotrope.

Les symétries $d$ et $s$-conventionnelle sont aussi exclues par les mesures de longueur de pénétration de London $\lambda$, qui suivent approximativement un comportement en loi de puissance en température avec $\Delta\lambda \sim T^2$ au dopage optimal. Ceci se démarque fortement du comportement linéaire des cuprates ou exponentiel du niobium (Fig.1.32a). Dans les mesures de conductivité thermique, le comportement au dopage optimal est entre la symétrie $s$ et $d$, et se rapproche de celui de supraconducteurs multi-bandes de type $s$ comme $NbSe_2$ (Reid et al., 2010). Ces idées se retrouvent dans l'ajustement des courbes de chaleur spécifique (Fig.1.32b), de spectroscopie 'point contact Andreev reflection' (PCAR) (Fig.1.32c) et de Muon Spin Rotation ($\mu$SR) (Williams et al., 2009), qui nécessitent l'introduction de deux échelles d'énergie pour pouvoir reproduire les courbes de façon satisfaisante. Les mesures de conductivité infrarouge s'accordent aussi sur le fait que si on considère seulement un gap supraconducteur de type $s$-isotrope, il vient se rajouter un autre effet (Nakajima et al., 2010, Gorshunov et al., 2010). Celui-ci pourait être de l'anisotropie, ou du 'pair-breaking' inter-bande (Lobo et al., 2010), ou un autre gap $s$-isotrope (Tu et al., 2010, van Heumen et al., 2010, Wu et al., 2010), ou plus (Kim et al., 2010a). Les mesures de spectroscopie terahertz, elles, s'accordent sur la présence de deux gaps supraconducteurs dont un fortement anisotrope (Fischer et al., 2010, Perucchi et al., 2010). Les mesures de RMN excluent aussi la symétrie $s$-conventionelle car $1/T_1$ ne présente ni de pic de Hebel-Slichter ni de décroissance exponentielle sous $T_c$ (Ning et al., 2008). Dans l'ensemble, les

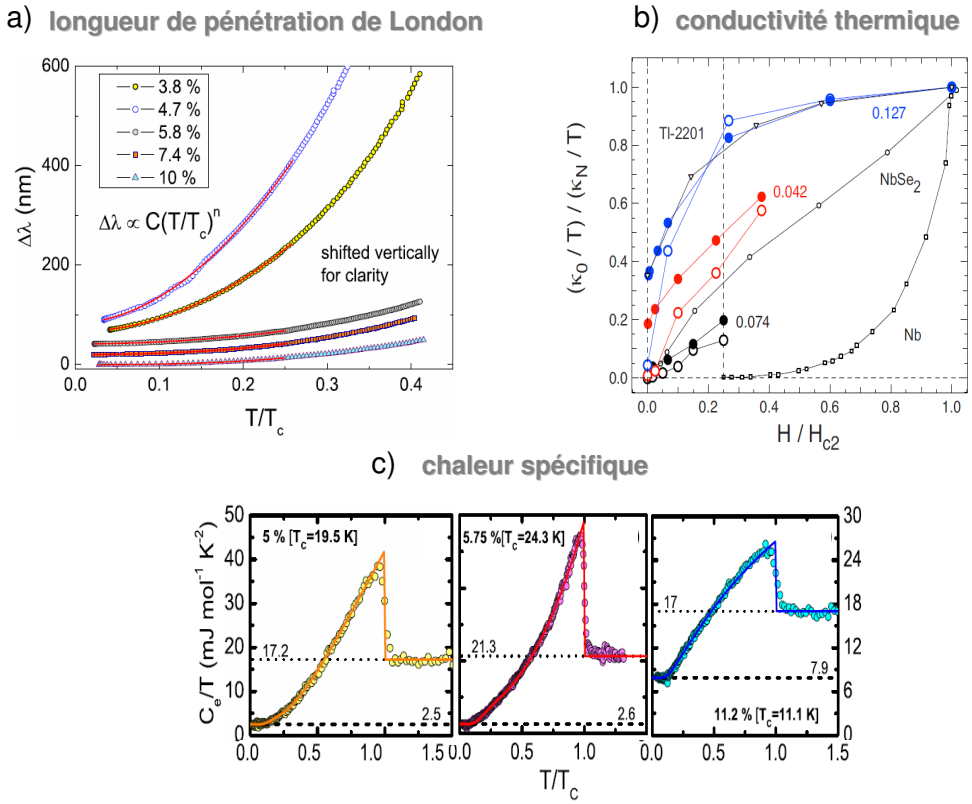



FIGURE 1.33 – a) Longueur de pénétration de London $\lambda(T)$ suivant le dopage (Gordon et al., 2009a). b) Composante électronique de la conductivité thermique en fonction du champ magnétique suivant le dopage (Reid et al., 2010). c) Chaleur spécifique électronique pour un composé sous-dopé, optimalement dopé et sur-dopé (Hardy et al., 2010a).

résultats mesurent un gap supraconducteur multi-bande, excluant une pure symétrie $d$ ou $s$-conventionnelle.

Un comportement particulier à ces supraconducteurs à base de fer pourrait être le changement d'anisotropie du gap supraconducteur en dopage. Ceci est suggéré notamment par les mesures de longueur de pénétration de London, de conductivité thermique et de chaleur spécifique. En effet, la loi de puissance $\Delta\lambda(T) \propto T^n$ varie en dopage, où $n$ passe de 2 à 2.5 [15] (Gordon et al., 2009a) (Fig.1.33a). L'évolution de la conductivité thermique résiduelle avec le champ magnétique se rapproche du comportement d'un supraconducteur multi-bande de symétrie $s$ au dopage optimal, et s'en éloigne vers le comportement plutôt d'une symétrie $d$ de chaque côté du dôme supraconducteur (Dong et al., 2010, Tanatar et al., 2010c, Reid et al., 2010) (Fig.1.33b). Ces observations sont aussi soutenues par les mesures de chaleur spécifique (Bud'ko et al., 2009, Jang et al., 2011, Mu et al., 2011) (Fig.1.33c). Le changement d'anisotropie du gap serait accompagné d'une forte évolution en dopage, particulièrement piquée autour du dopage optimal, de la densité superfluide, qui représente la portion d'électrons qui participent au condensat supraconducteur, et du

15. n=4 pour un supraconducteur $s$-conventionnel, n=1 pour une supraconducteur $d$.

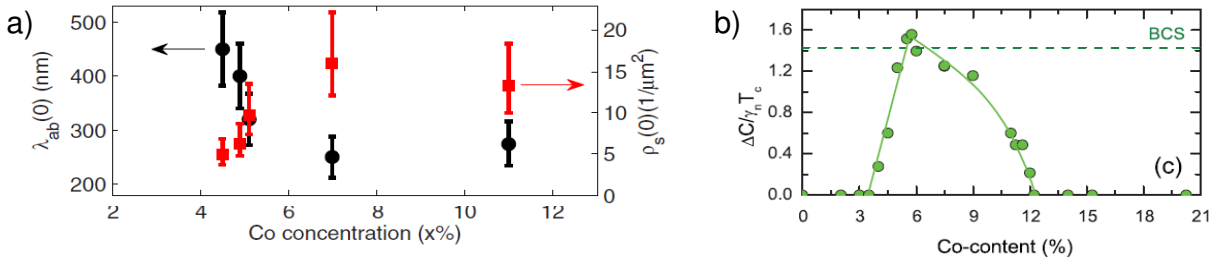



FIGURE 1.34 – a) Longueur de pénétration de London à température nulle $\lambda(0)$ et la densité superfluide correspondante $\rho_s(0)$ en fonction du dopage (Luan et al., 2011). b) Saut de chaleur spécifique normalisé en fonction du dopage, comparé à la valeur théorique BCS (Hardy et al., 2010a).

saut de chaleur spécifique normalisé (Fig.1.34).

Finalement, les résultats suggérent la présence de plusieurs gaps, pouvant correspondre à différentes surfaces de Fermi, et dont l'anisotropie pourrait évoluer en dopage et serait beaucoup plus prononcée de part et d'autre du dopage optimal. La présence de noeuds est suffisamment non robuste pour pouvoir être expliquée par des noeuds accidentels induits par une anisotropie importante. Elle serait aussi très dépendante de la façon dont on dope le système, comme le montrent des mesures de conductivité thermique (pas de noeuds dans (Ba,K)$Fe_2As_2$, noeuds dans $BaFe_2(As,P)_2$) (Hashimoto et al., 2010), suggérant une forte sensibilité de l'anisotropie du gap aux détails fins de la structure électronique. La localisation des noeuds est beaucoup plus délicate, et les propriétés électroniques suivant l'axe $c$ sont sûrement à prendre en compte. La forte dépendance en $k$ de la structure du gap semble concerner l'ensemble de l'espace réciproque. Ceci suggère une forte dépendance en $k$ de l'interaction d'appariement. La proposition d'un gap supraconducteur de symétrie $s\pm^*$ semble cohérente avec les mesures expérimentales. Cependant, pour l'instant, ces mesures ne justifient pas le changement de signe d'une bande à l'autre.

### Phase du gap supraconducteur

Aucune de ces mesures n'est directement sensible à la phase du gap supraconducteur. Les jonctions Josephson sont utilisées pour tester la présence d'un changement de signe dans le paramètre d'ordre. Les premières observations d'effets Josephson dans des jonctions hybrides Pb/Ba-122 montrent un comportement conventionnel, excluant les symétries $d$ et $p$ (voir (Seidel, 2011)). La modulation de type Fraunhofer du courant critique Josephson en fonction du champ magnétique, étant maximum à champ nul, suggère qu'il n'y a pas de changement de phase. Cependant, la géométrie de ces jonctions n'est pas suffisante pour tester un gap $s\pm$ (Parker and Mazin, 2009). Une nouvelle conception de jonction a dû être mise au point (Chen et al., 2010b) et a permis d'observer des sauts de quantum de flux $\Phi_0$, et parfois des sauts de $\Phi_0/2$ qui sont la preuve direct d'un changement de signe dans le paramètre d'ordre du Nd-1111. De plus, des mesures de STM (Scanning Tunneling Spectroscopy) dans Fe(Se,Te), imageant les interférences de diffusion de quasi-particules, montrent une dépendance en champ qui supporte le changement de

signe du gap supraconducteur entre la poche trou en $\Gamma$ et électron en $M$, mais pas entre les poches électron entre elles (Hanaguri et al., 2010). Ces résultats supportent fortement la possibilité d'une symétrie $s\pm$, mais n'ont malheureusement pas été établis dans le système Ba-122.

### 1.5.3 Modèles de mécanisme d'appariement proposés

Dans l'interprétation des données expérimentales, un aspect crucial, qui rend la discussion délicate, ressort : les supraconducteurs à base de fer sont multi-bandes. Les interactions peuvent alors être intra- et inter-bande. Les scénarios se distinguent par la nature de ces interactions, soit électron-phonon, soit électron-électron. Vu que le couplage électron-phonon seul serait insuffisant pour expliquer la supraconductivité à haute température critique dans ces composés, une interaction électron-électron semblerait naturelle. Aussi, l'idée d'un changement de signe du paramètre d'ordre supraconducteur ouvre la possibilité d'une interaction d'appariement répulsive, indiquant directement l'interaction coulombienne.

De façon générale, dans les scénarios d'appariement pour les systèmes moyennement corrélés, les fermions s'attirent les uns les autres en échangeant des quanta d'excitations bosoniques, différentes 'glues' possibles. Alternativement au phonon, le boson échangé, ou 'exchange boson', peut être une excitation collective d'onde de densité de charge ou de spin. L'interaction directe entre deux fermions est alors répulsive. Elle acquiert une forte dépendance angulaire en étant renormalisée par l'écrantage et les interactions avec les autres fermions. Elle peut devenir partiellement attractive en certains endroits de l'espace réel si les fluctuations connectent des surfaces de Fermi avec des paramètres d'ordre de signe opposé (Basov and Chubukov, 2011, Mazin and Schmalian, 2009). La théorie du groupe de renormalisation prend en compte tous les termes d'interaction coulombienne et compare les possibles 'glues' avec la supraconductivité pour voir si elles ont bien la même interaction d'origine (Chubukov et al., 2009, Wang et al., 2009).

Les théories se tournent principalement vers les fluctuations de spin antiferromagnétiques inter-bandes pour décrire l'interaction d'appariement des électrons [16]. En effet, pour des fluctuations de spin prononcées autour d'un vecteur d'onde **Q**, et uniquement pour les processus de diffusion d'une paire (**k**, -**k**) à (**k**', -**k**') accompagnés d'un transfert de moment **Q** (i.e d'une bande à l'autre) et d'un changement de signe dans le paramètre d'ordre supraconducteur (Fig.1.35b) (Kuroki and Arita, 2001), ce sont elles qui permettent une contribution significative à l'interaction d'appariement effective et l'obtention de hautes températures critiques. Dans l'approximation d'échange de fluctuation (calculs FLEX), ce scénario prévoit un paramètre d'ordre $s\pm$ (Mazin et al., 2008,Kuroki et al., 2008, Wang et al., 2009).

On peut donner l'image suivante d'une interaction d'appariement médiée par les fluctuations magnétiques. Lorsqu'un électron de spin up parcourt un bain magnétique présentant des fluctuations ferromagnétiques, il crée localement un environnement ferromagnétique orienté up, ce qui attire un deuxième électron orienté up. Ceci induit une interaction effective attractive et la formation de paires de Cooper triplets (Berk and Schrieffer,

16. une supraconductivité médiée par les fluctuations de charge a aussi été proposée (Zhou et al., 2011).

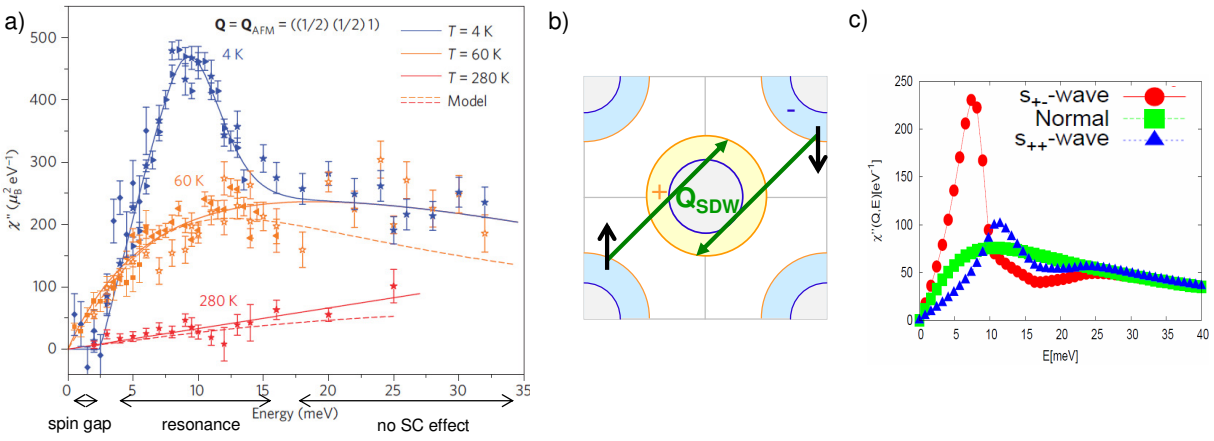



FIGURE 1.35 – a) Mesure du spectre des excitations magnétiques par diffusion inélastique de neutrons (Inosov et al., 2009). b) Représentation d'un gap supraconducteur de symétrie $s\pm$ montrant le processus de diffusion de paires de Cooper médié par les fluctuations de spin (Kuroki and Arita, 2001). c) Calculs théoriques comparant la susceptibilité de spin pour des gaps supraconducteurs de symétrie $s\pm$ et $s++$ (Nagai and Kuroki, 2011).

1966). Dans le cas de fluctuations antiferromagnétiques, un électron de spin donné, qui a tendance à vouloir retourner les spins qui ne lui sont pas parallèles en premier voisins, traverse un environnement local antiferromagnétique plus facilement s'il est accompagné d'un électron de spin opposé qui 'dé-zippe' la bande ferromagnétique qu'il tend à instaurer. Cependant, pour éviter l'interaction coulombienne directe, les électrons doivent s'apparier dans un état singulet avec un changement de signe du paramètre d'ordre.

L'échange de fluctuations magnétiques entre électrons de spins opposés conduirait à une interaction effective répulsive, qui devient liante pour un état singulet avec un changement de signe du paramètre d'ordre. Ce scénario prévoit l'observation d'un pic de résonance dans le spectre des excitations de spin, observé expérimentalement à $\mathbf{Q}_{SDW}$ sous $T_c$ par diffusion inélastique de neutrons (Fig.1.35a) (Inosov et al., 2009, Lumsden et al., 2009, Christianson et al., 2009). Dans l'état normal, le spectre des excitations de spin est dominé par un continuum de fluctuations de spin antiferromagnétiques. Dans l'état supraconducteur conventionnel, à cause la formation de paires de Cooper de spin nul, les excitations de spin sont supprimées sous $T_c$. Pour les pnictures de fer, un état lié dans le gap supraconducteur apparaît sous $T_c$, en plus du gap de spin. Il peut être expliqué par le changement de signe du gap supraconducteur $\Delta(\mathbf{k}) = -\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}_{SDW})$, et la présence de corrélations électroniques. Le facteur de cohérence BCS qui rend compte de la diffusion par 'spin-flip' est de 1 s'il y a changement de signe ($s\pm$), nul sinon ($s++$), ce qui permettrait de discriminer les symétries $s++$ et $s\pm$ (Fig.1.35c). Aussi, les fluctuations de spin à courte portée seraient anisotrope dans l'espace des $k$, avec une largueur en moment plus importante dans la direction transverse à $\mathbf{Q}_{SDW}$ (Zhang et al., 2010), d'où l'anisotropie des réponses magnétiques dans l'état normal et celle du pic de résonance dans l'état supraconducteur. Dans ce cas, la dépendance en vecteur d'onde de l'interaction médiée par les fluctuations magnétiques expliquerait l'anisotropie du gap supraconducteur.

Le principal scénario alternatif de mécanisme d'appariement est basé sur l'interaction

| Propriété | Supraconducteurs conventionnels | Cuprates | $MgB_2$ | Pnictures de fer |
|---|---|---|---|---|
| $T_c^{max}$ | <30K | 134K | 39K | 56K |
| Corrélation | aucune ($e^-$ quasi-libre) | forte, $e^-$, locale | aucune ($e^-$ quasi-libre) | magnétique, longue portée |
| Magnétisme | pas de magnétisme | isolants magnétiques* | pas de magnétisme | métaux magnétiques* |
| Paramètre d'ordre | une bande, symétrie $s$, pas de chgt de signe | une bande, symétrie $d$, chgt de signe | deux bandes, symétrie $s$, pas de chgt de signe | deux bandes, symétrie $s$, chgt de signe (présumé) |
| Interaction d'appariement | électron-phonon | supposée magnetique | électron-phonon | présumée magnétique |
| Dimensionnalité | 3D | 2D | 3D | variable |

FIGURE 1.36 – Tableau comparant les propriétés de différentes classes de supraconducteurs (Mazin, 2010) (*=ces propriétés concernent les composés parents).

électron-phonon. Des fluctuations d'orbitales en présence d'un faible couplage électron-phonon augmenterait son effet et conduirait à un gap de symétrie $s{+}{+}$ (Kontani and Onari, 2010, Saito et al., 2010, Yanagi et al., 2010). Dans ce cas, il y aurait un pic de résonance magnétique dans la diffusion de neutron, lié au couplage d'un phonon aux fluctuations de polarisation électronique (Maier et al., 2011), ou via un mécanisme 'sans dissipation' (Onari and Kontani, 2011). Ce scénario permet d'expliquer d'autres résultats expérimentaux, comme le large ramolissement du module de cisaillement sous $T_{s/N}$ (Kontani et al., 2011).

### 1.5.4 Supraconducteurs à base de fer parmi les autres

Le challenge de la recherche en supraconductivité [17] est de comprendre ses mécanismes d'appariement, et les conditions requises pour qu'ils interviennent à de grandes échelles d'énergie, autrement dit quels sont les ingrédients de la supraconductivité et plus particulièrement des hautes températures critiques [18] ? Le tableau de la figure 1.36 compare certaines propriétés de différentes classes de supraconducteurs. Notons tout de même que l'état normal de ces composés présente des propriétés exotiques qui ne sont pas sans rapport avec leur supraconductivité.

En ce qui concerne les corrélations électroniques, les pnictures de fer sont dans un régime intermédiaire, où la répulsion coulombienne est de l'ordre de la largueur de bande (Fig.1.37a). Ceci les placent entre les cuprates, proches des isolants de Mott, et les supraconducteurs conventionnels, faiblement corrélés, c'est-à-dire entre les cuprates, où les effets de localisation électronique sont forts, et les supraconducteurs conventionnels, où le caractère itinérant est largement prépondérant. Leur énergie de gap rapportée à $T_c$, qui reflète la force de l'appariement, fait aussi le lien entre ces classes de supraconducteurs (Fig.1.37b). Par contre, en ce qui concerne la symétrie du gap, elle est assez variée, allant

17. les modèles et les méthodes expérimentales appliqués aux supraconducteurs à base de fer sont largement inspirés des travaux effectués sur les autres classes de supraconducteurs. Ainsi, l'accumulation des informations sur ces composés fut très rapide et efficace après leur découverte.

18. à supposer que l'on puisse décrire la supraconductivité à haute température critique avec un seul et même mécanisme.

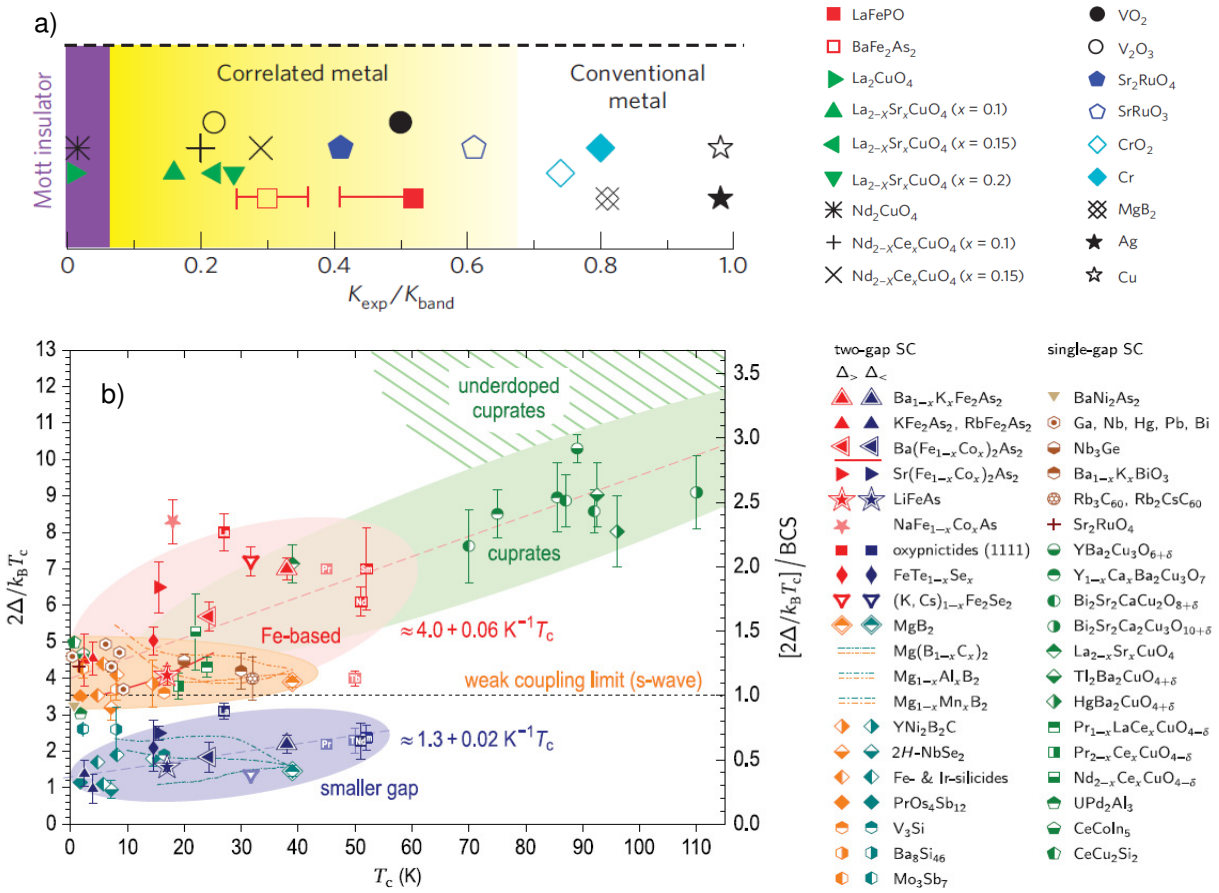



FIGURE 1.37 – a) Rapport de l'énergie cinétique mesurée expérimentalement par celle calculée par la théorie des bandes, rendant compte des corrélations électroniques dans différents supraconducteurs (Qazilbash et al., 2009). b) Energie du gap supraconducteur rapportée à sa $T_c$ en fonction de $T_c$ pour différents supraconducteurs (Inosov et al., 2011).

de la symétrie $s$-isotrope pour les supraconducteurs conventionnels, à $d$ pour les cuprates, voir possiblement $p$ pour $Sr_2RuO_4$.

De cette comparaison, il en ressort principalement que de hautes températures critiques n'excluent pas le magnétisme. Ceci est d'autant plus intéressant que le magnétisme est typiquement le seul phénomène quantique cohérent qui apparaît couramment à température ambiante. L'interaction d'échange magnétique est la seule interaction forte (de l'ordre de l'énergie de Fermi) et qui n'entre pas en conflit avec le caractère itinérant des électrons. La proximité d'un point critique quantique magnétique assurerait la présence de fortes fluctuations magnétiques, qui joueraient un rôle important dans l'appariement. Que la structure des excitations magnétiques corresponde à la topologie de la surface de Fermi semble aussi essentiel (Mazin, 2010). L'importance du magnétisme apparaît d'autant plus clairement dans Ba-122 qu'il montre une coexistence des deux ordres magnétique et supraconducteur.

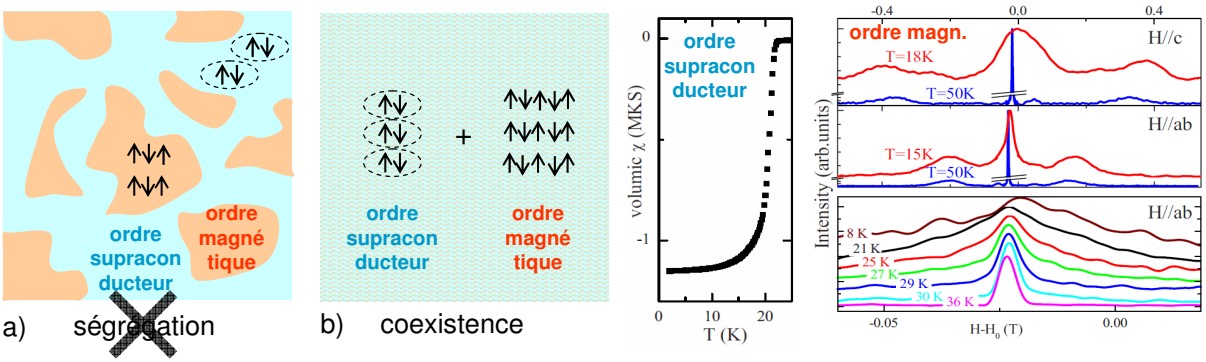



FIGURE 1.38 – a) Image de la ségrégation de l'ordre magnétique et supraconducteur. b) Image de leur coexistence. Les mesures de susceptibilité magnétique montre que la fraction supraconductrice dans l'échantillon est supérieure à 95%, et les mesures de RMN montrent que l'ensemble du spectre s'élargit, impliquant que tous les moments magnétiques des atomes de fer s'ordonnent (Laplace et al., 2009).

## 1.6 Coexistence du magnétisme et de la supraconductivité

Dans le diagramme de phase des composés de la famille 122, pour une gamme de dopage correspondant au côté sous-dopé du dôme supraconducteur, les composés subissent à la fois la transition de phase magnétique et supraconductrice. Ces deux ordres coexistent alors à basse température. Il faut maintenant être très prudent sur la signification de 'coexistence'. La présence simultanée des deux ordres à longue portée dans le composé peut se faire de deux manières. Il peut y avoir ségrégation des deux ordres, où chacun s'établit sur des portions d'échantillon différentes. Des îlots magnétiques se forment dans un environnement supraconducteur (Fig.1.38a). La coexistence peut aussi être microscopique et les deux ordres existent dans tout le volume du cristal (Fig.1.38b).

Les mesures de RMN et de $\mu$SR sont les sondes locales les plus à même de discriminer ces deux possibilités. Ainsi, les mesures de susceptibilité magnétique montrent que le composé Ba-122 dopé Cobalt est supraconducteur dans tout son volume, et les mesures de RMN montrent que tous les atomes d'arsenic ressentent le même magnétisme, qui est alors homogène dans le cristal (Laplace et al., 2009, Julien et al., 2009). Par conséquent, ceci exclut l'existence de ségrégation à l'échelle nanométrique et démontre que l'ordre magnétique s'établit sur tous les atomes de fer, qui sont aussi tous concernés par la supraconductivité. Cette coexistence des ordres magnétique et supraconducteur sur chaque site atomique du fer, confirmée par les mesures de $\mu$SR (Marsik et al., 2010) dans le Ba-122 dopé Cobalt, dénote du Ba-122 dopé potassium (Park et al., 2009) et du $CaFFe_{1-x}Co_xAs$ (Takeshita et al., 2009), par exemple, où une ségrégation des deux ordres a été reportée.

La coexistence microscopique de ces deux ordres fait ressortir clairement leur intrication. Leur interaction peut alors être soit coopérative, l'un étant le précurseur ou le catalyseur de l'autre, ou compétitive. L'aspect compétitif paraît inévitable car à la fois le magnétisme et la supraconductivité se développent à partir des mêmes bandes électro-

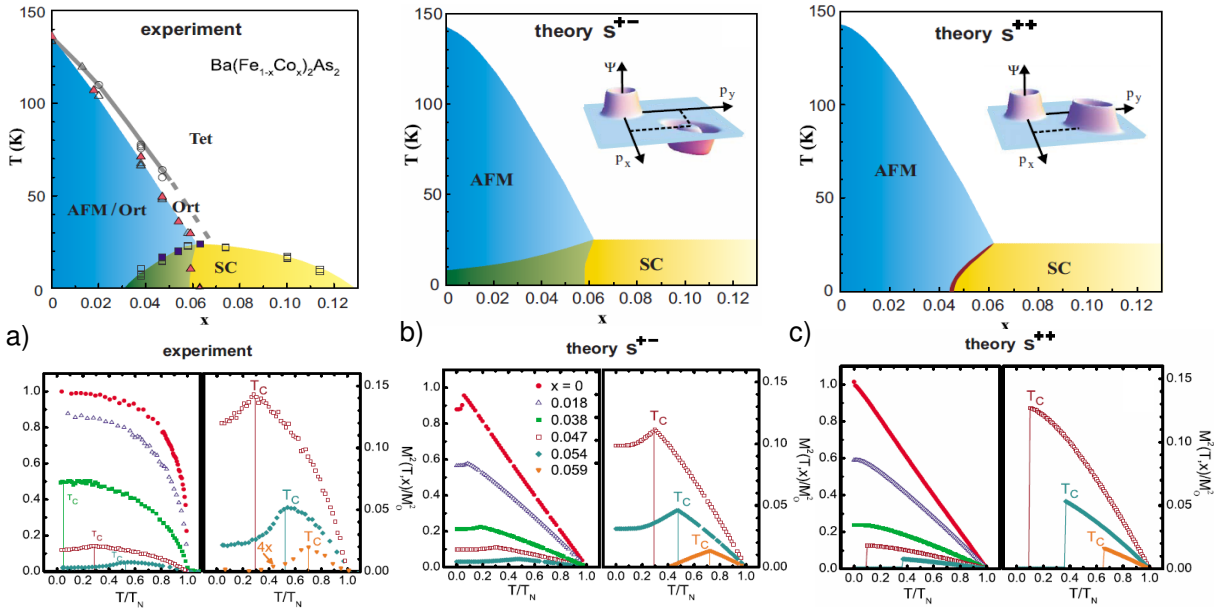



FIGURE 1.39 – Diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (en haut) et aimantation au carré en fonction de la température pour différents dopages (en bas) : a) mesuré par diffusion neutron, b) calculé pour un paramètre d'ordre supraconducteur de symétrie $s\pm$, c) de symétrie $s++$ (Fernandes et al., 2010b).

niques de conduction, issues des orbitales $d$ du fer. Autrement dit, les mêmes électrons qui forment les moments ordonnés participent au condensat supraconducteur. Cette compétition est bien illustrée par les mesures de neutron, qui montrent une diminution du paramètre d'ordre magnétique sous $T_c$ (Pratt et al., 2009, Christianson et al., 2009). Des modèles de coexistence entre les deux ordres reproduisent ces résultats de façon satisfaisante (Fig.1.39). L'idée est que les paramètres d'ordre d'onde de densité de spin et supraconducteur sont séparés dans l'espace des phases (Bilbro and McMillan, 1976, Kato and Machida, 1988) : le paramètre d'ordre magnétique n'atteint pas la totalité de la surface de Fermi et le système continue alors d'abaisser son énergie avec la formation d'un nouvel ordre, ce qui ouvre un autre gap pour les excitations électroniques restantes. La coexistence des deux ordres, couplés de façon attractive, serait alors favorisée quand la symétrie du gap supraconducteur est $s\pm$ (Vorontsov et al., 2010, Vorontsov et al., 2009, Fernandes and Schmalian, 2010a).

L'objectif ultime étant d'identifier définitivement le mécanisme à l'origine des hautes $T_c$, notre démarche scientifique sera de caractériser la phase magnétique d'une part, la phase supraconductrice d'autre part, puis l'enchevêtrement des deux. Nous caractériserons alors expérimentalement le paramètre d'ordre supraconducteur dans la phase SDW+SC. Pour ce faire, nous allons utiliser comme technique expérimentale la spectroscopie par diffusion Raman.

# Chapitre 2

# La diffusion Raman

La spectroscopie basée sur la diffusion inélastique de la lumière, ou diffusion Raman, est une technique expérimentale riche qui permet de sonder différentes excitations de la matière. Elle donne notamment accès aux excitations électroniques individuelles et vibrationnelles collectives d'un cristal. Nous allons exposer ses principes et le formalisme quantique associé pour décrire le couplage lumière-matière dans différentes phases de la matière. Ceci constitue alors une base théorique, appuyée par des observations expérimentales, qui nous permettra par la suite d'analyser nos résultats.

## 2.1 Diffusion inélastique de la lumière

La façon dont interagit la matière avec la lumière est caractéristique de la physique du système [1]. Divers processus d'interaction lumière-matière interviennent comme l'absorption, la photo-émission et la diffusion. La lumière envoyée sur un échantillon est réfléchie, transmise, absorbée ou diffusée (Fig.2.2a). Nous nous concentrons ici uniquement sur le phénomène de diffusion. Un système illuminé monochromatiquement diffuse à la fois de

1. le système étudié peut être un atome, une molécule, un cristal - un isolant, un conducteur - magnétique, non magnétique...

FIGURE 2.1 – Sir Chandrashekhara Venkata Râman. Il mit en évidence le phénomène de diffusion inélastique de la lumière avec Krishnan en 1928, parallélement à Landsberg et Mandelstam. Il reçut le Prix Nobel en 1930 pour son travail.

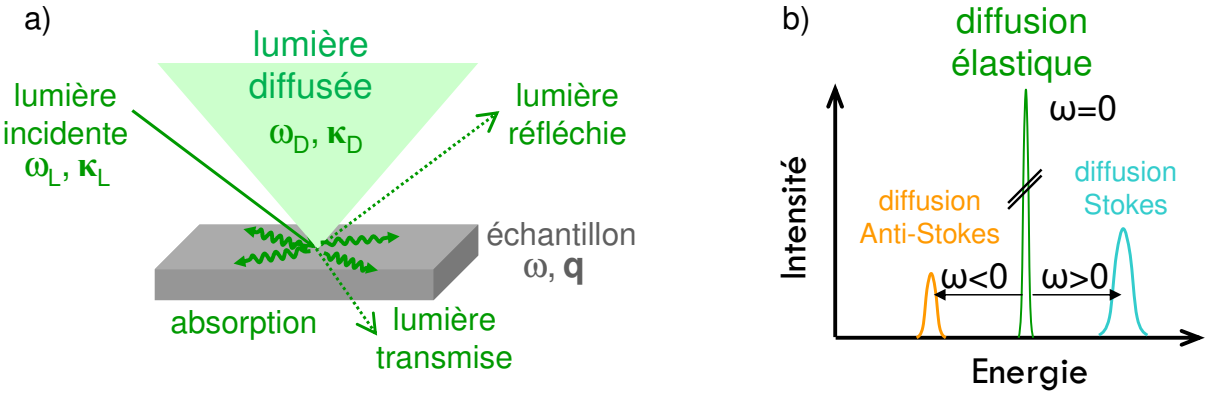



FIGURE 2.2 – a) Phénomènes entrant en jeu lorsqu'un échantillon est éclairé par de la lumière. b) Représentation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage Raman, montrant la diffusion Rayleigh ($\omega$=0), et les diffusions Raman Stokes ($\omega > 0$) et anti-Stokes ($\omega < 0$).

la lumière à la même longueur d'onde, par un processus de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, et à des longueurs d'onde différentes, par un processus de diffusion inélastique ou diffusion Raman du nom d'un de ses principaux découvreurs (Fig.2.1). La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée est échangée avec le système, à des excitations caractéristiques, qui peuvent être de différentes natures (électron, phonon, magnon...).

### 2.1.1 Processus de diffusion inélastique et spectre Raman

La diffusion Raman sonde les excitations de la matière en analysant les modifications d'une onde monochromatique incidente après diffusion sur l'échantillon. Les photons incidents et diffusés sont généralement décrits par une onde plane, définie par une fréquence et un vecteur d'onde. Soit $(\omega_L, \boldsymbol{\kappa}_L)$ et $(\omega_D, \boldsymbol{\kappa}_D)$ l'énergie et le vecteur d'onde des faisceaux incident, issu d'un Laser, et Diffusé. Les lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde donnent $\omega = \omega_L - \omega_D$ et $\mathbf{q} = \boldsymbol{\kappa}_L - \boldsymbol{\kappa}_D$, où $(\omega, \mathbf{q})$ sont l'énergie et le moment transférés au système. La différence de fréquence entre l'onde incidente et diffusée $\omega$ correspond à la destruction $\omega < 0$ (processus anti-Stokes) ou à la création $\omega > 0$ (processus Stokes) d'une excitation individuelle ou collective dans le solide. L'analyse de la composition spectrale de la lumière diffusée par un spectromètre permet de tracer l'intensité en fonction du décalage Raman $\omega$ (Fig.2.2b). La raie élastique est typiquement $10^6$ à $10^{10}$ fois plus intense que les raies inélastiques. Il est alors nécessaire d'utiliser un spectromètre optique à très haute réjection pour observer les phénomènes proches de la raie élastique.

Le décalage Raman est couramment exprimé en unité spectroscopique cm$^{-1}$. Il est relié à la longueur d'onde $\lambda$ et la fréquence $\nu$ de l'onde par la relation $\omega[cm^{-1}] = 1/\lambda[cm] = \nu[s^{-1}]/c[cm.s^{-1}]$. Pour faciliter la comparaison des échelles d'énergie mesurées par spectroscopie Raman avec les autres techniques expérimentales, nous présentons une table de conversion des unités (Tab.2.1). Les facteurs de conversion se trouvent à partir de l'expression de l'énergie $E = h\nu = hc/\lambda = k_B T$. Ainsi, pour obtenir des joules [J], il faut

| | Nombre d'ondes | Fréquence | Energie | Température |
|---|---|---|---|---|
| Nombre d'ondes | **1 cm$^{-1}$** | 29,98 GHz | 0,124 meV | 1,44 K |
| Fréquence | 33,4 cm$^{-1}$ | **1 THz** | 4,14 meV | 47,98 K |
| Energie | 8,06 cm$^{-1}$ | 241,8 GHz | **1 meV** | 11,6 K |
| Température | 0,695 cm$^{-1}$ | 20,84 GHz | 0,086 meV | **1 K** |

TABLE 2.1 – Table de conversion entre les différentes unités utilisées en spectroscopie.

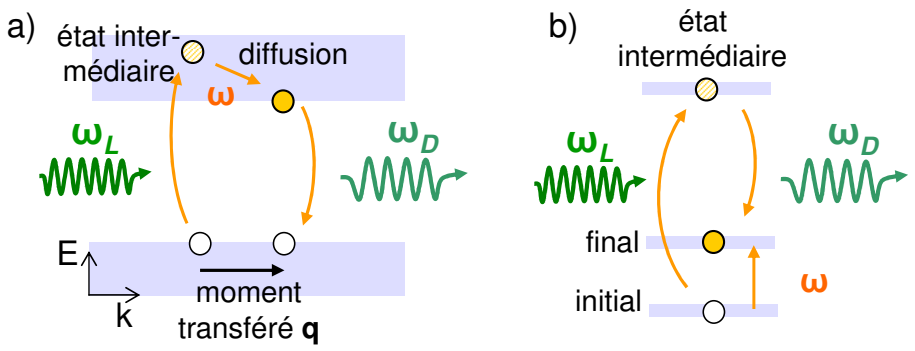



FIGURE 2.3 – Processus de diffusion inélastique a) créant un phonon, b) créant une paire électron-trou proche du niveau de Fermi.

multiplier[2] 1eV par e, 1s$^{-1}$ par h, 1cm$^{-1}$ par 100hc, et 1K par k$_B$.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à trois types d'excitations dans les pnictures de fer : les excitations collectives de vibration du réseau, ou phonons, les excitations électroniques dans l'état supraconducteur et dans l'état magnétique. Le processus inélastique passe d'abord par l'excitation d'un électron vers un niveau d'énergie supérieure, réel ou virtuel. Dans le cas où l'état intermédiaire est réel, la probabilité de transition est importante et la diffusion amplifiée. On parle de diffusion résonante. Mis à part les cas de résonance, l'intensité Raman dépend peu de la fréquence du laser. L'électron, excité dans une bande différente de l'état intial ou non, peut alors diffuser sur le réseau cristallin en échangeant une excitation phononique. Il se recombine ensuite en émettant un photon à une longueur d'onde différente de celui incident (Fig.2.3a). L'électron excité peut aussi relaxer dans un état final différent de l'état initial, ce qui crée-détruit une paire électron-trou proche du niveau de Fermi (Fig.2.3b). Dans le cas de la création d'une excitation dans le système, le système diffuseur est laissé dans un état excité, qui relaxe par un processus incohérent ou non générateur de photons (comme la luminescence par exemple). Lorsque le système subit une transition de phase vers un état plus ordonné, un gap dans le spectre des excitations électroniques s'ouvre. Le processus de diffusion Raman électronique y est alors sensible et permet de caractériser le gap associé à la transition supraconductrice ou celui associé à la transition magnétique, par exemple.

La diffusion Raman ne permet pas de caractériser directement la dispersion de ces

2. charge d'un électron e = 1,602.10$^{-19}$C, vitesse de la lumière dans le vide c = 2,998.10$^{8}$m.s$^{-1}$, constantes fondamentales de Planck h = 6,626.10$^{-34}$J.s et de Boltzmann k$_B$ = 1,381.10$^{-23}$J.K$^{-1}$.

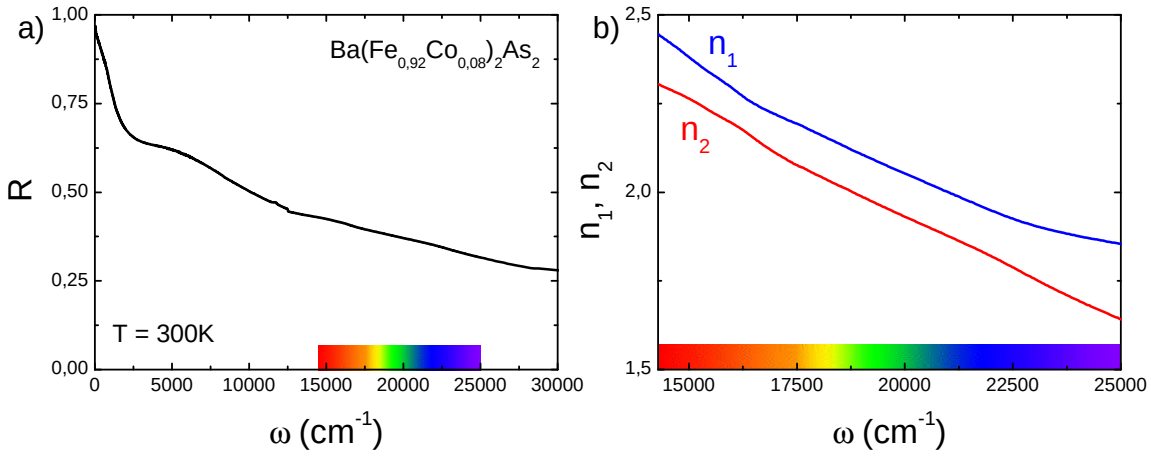



FIGURE 2.4 – a) Réflectivité du $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ à température ambiante. b) Partie réelle $n_1$ et imaginaire $n_2$ de l'indice de réfraction extraite par transformation de Kramers-Krönig dans le visible (courtoisie de R. Lobo).

excitations dans l'espace des phases [3] car c'est une sonde dite de centre de zone qui ne permet que des transitions verticales. En effet, pour un faisceau lumineux dans le vert ($\lambda \sim 500$ nm), l'amplitude du vecteur d'onde des photons s'écrit $\kappa = \frac{2\pi n}{\lambda}$, où $n$ est l'indice de réfraction du composé étudié. Pour le Ba-122 (dopé cobalt), $n$ est de l'ordre de 2.8 dans le vert, d'après les mesures de réflectivité présentées sur la figure 2.4, dont sont extraites la partie réelle $n_1$ et imaginaire $n_2$ de l'indice de réfraction après transformation de Kramers-Krönig (Dressel and Grüner, 2002) (courtoisie de R. Lobo). Le vecteur d'onde transféré au système par le photon est donc inférieur à $2\kappa$ (cas de la rétro-diffusion), qui est de l'ordre de $7.10^5 \text{cm}^{-1}$. Ceci est négligeable devant l'extension de la zone de Brillouin $k_{BZ} \sim \frac{2\pi}{a} \sim 10^8 \text{cm}^{-1}$ et ne permet donc pas son exploration directe. Seule une petite zone autour d'un point de l'espace des phases est sondé [4].

La diffusion Raman permet de sonder plusieurs cellules élémentaires, contrairement à des sondes surfaciques comme le STM ou l'ARPES. En effet, la longueur de pénétration du champ électromagnétique des photons $\delta_0$, qui correspond à la distance au bout de laquelle le champ est atténué d'un facteur 1/e dans le matériau, est extraite à partir des mêmes mesures de réflectivité infrarouge (Fig.2.4). Elle vaut $\delta_0 = \frac{\lambda}{2\pi n_2} = 42$ nm, et correspond à environ une trentaine voire quarantaine de cellules élementaires. Cependant, même si elle pénètre en volume, la diffusion Raman reste sensible à la qualité de la surface, d'où l'importance de cliver les échantillons avant les mesures.

La figure 2.5 présente un spectre Raman représentatif des excitations phononiques et électroniques du composé étudié $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Les phonons sont les pics étroits entre 100 et 300 $\text{cm}^{-1}$, siégeant sur un continuum électronique assez faible.

3. sauf dans quelques cas particuliers comme les semi-conducteurs dopés.
4. ce point peut être selectionné par la dépendance en k du vertex Raman, comme developpé plus tard dans ce chapitre.

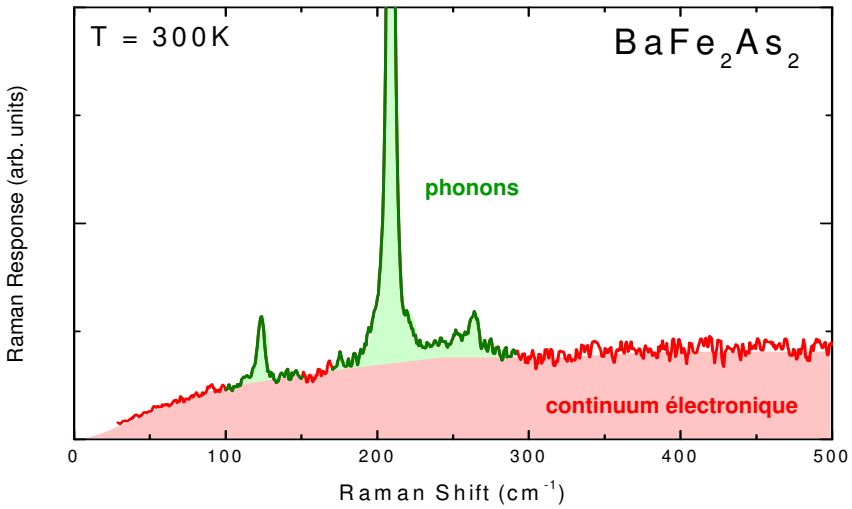



FIGURE 2.5 – Spectre Raman caractéristique dans $BaFe_2As_2$ à température ambiante mettant en évidence les excitations phononiques et électroniques sondées.

### 2.1.2 Intensité Raman

Une partie de la lumière incidente est diffusée inélastiquement dans toutes les directions par les inhomogénéités dynamiques du milieu. Les fluctuations de densité atomique, ou de densité de charge, ou de densité de spin sont des inhomogénéités dynamiques. Il s'agit maintenant de faire le lien entre l'intensité diffusée mesurée et les processus microscopiques associés à la diffusion inélastique.

#### Section efficace différentielle

Nous commençons par décrire à quoi correspond l'intensité mesurée expérimentalement. La lumière diffusée par l'échantillon est collectée par le spectromètre qui la décompose en fréquence. Chaque pixel du détecteur mesure alors le nombre de photons diffusés $N_D(\omega_0)$ entre l'énergie $\omega_0$ et $\Delta\omega_0$ (avec $\Delta\omega_0$ la bande passante associée à la taille du pixel), ainsi séparés spatialement qui arrivent sur sa surface par unité de temps. Chaque point de la courbe de l'intensité mesurée $\mathrm{I}(\omega_0)$ a alors une valeur proportionnelle à $N_D(\omega_0)$, modulo la réponse spectrale de l'ensemble de détection du dispositif expérimental.

Ce nombre $N_D(\omega_0)$ correspond à l'intégrale sur la bande passante du pixel du nombre de photons $n_D(\omega)d\omega$ diffusés dans l'intervalle de fréquence $\omega$ et $\omega+d\omega$ par unité de temps :

$$N_D(\omega_0) = \int_{pixel} n_D(\omega)d\omega = \Phi_L \int\int \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} d\omega d\Omega$$

où $\Phi_L$ est le flux surfacique de photons incidents par unité de temps $N_L/tS$. La section efficace différentielle de diffusion Raman $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$ représente la probabilité qu'un photon incident soit diffusé inélastiquement dans un angle solide $d\Omega$ avec une énergie comprise entre $\omega$ et $\omega + d\omega$. Vu que le processus de diffusion est isotrope, la section efficace différentielle est isotrope et ne dépend pas de l'angle solide. L'intégrale sur $d\Omega$ donne donc une constante,

correspondant à l'angle solide de collection. $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$ dépend de l'énergie transférée. Si on la considère constante sur la bande passante d'un pixel, le nombre $N_D(\omega_0)$ est proportionnel à la section efficace différentielle.

$$I(\omega_0) \propto N_D(\omega_0) \propto \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$$

Nous cherchons maintenant à relier la section efficace différentielle à l'Hamiltonien qui décrit microscopiquement l'interaction lumière-matière. Pour compter le nombre de photons diffusés par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ dans l'intervalle de fréquence $\omega$ et $\omega + d\omega$, nous pouvons soit considèrer un flux $\Phi_L$ de photons incidents qui sont diffusés avec une probabilité donnée par la section efficace différentielle $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$, soit considérer une probabilité de transition par unité de temps $\Gamma$ vers un nombre $\mathcal{N}_\mathcal{D}$ d'états de photons diffusés dans l'angle solide $d\Omega$ et l'intervalle de fréquence $d\omega$, ce qui revient à évaluer un nombre de transitions.

$$\Phi_L \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} d\omega d\Omega = \mathcal{N}_\mathcal{D}\Gamma$$

Les photons (diffusés en l'occurrence) sont considérés comme des ondes planes de vecteurs d'onde $\boldsymbol{\kappa}_D$ tel que $\kappa_D = \omega_D/c$. Le nombre de modes propres de photons pour lesquels $\kappa_D$ est compris entre $\kappa_D$ et $\kappa_D + d\kappa$ dans l'angle solide $d\Omega$ est $\frac{V}{2\pi^3} * \kappa_D^2 d\kappa d\Omega$, pour une polarisation donnée (Diu et al., 2001). Ceci donne :

$$\mathcal{N}_\mathcal{D} = \frac{V\omega_D^2}{(2\pi)^3 c^3} d\omega d\Omega$$

La section efficace différentielle s'écrit alors (Balkanski and Wallis, 1986) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{V\omega_D^2}{(2\pi)^3 c^3 \Phi_L}\Gamma$$

### Règle d'or de Fermi

Dans le processus inélastique de diffusion Raman, l'ensemble du système {électrons + photons} passe d'un état initial $|I\rangle = |N_L, N_D\rangle|i\rangle$, d'énergie totale $\mathrm{E}_I$, à un état final $|F\rangle = |N_L - 1, N_D + 1\rangle|f\rangle$, d'énergie totale $\mathrm{E}_F$. $\mathrm{N}_L$ et $\mathrm{N}_D$ représentent le nombre de photons incidents et diffusés [5] de fréquence $\omega_L$ et $\omega_D$, $|i\rangle$ et $|f\rangle$ les états électroniques initiaux et finaux. La probabilité par unité de temps pour que le système passe d'un état initial $|I\rangle$ vers un état $|F\rangle$, notée $\Gamma_{I,F}$, est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{I,F} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle F|\mathcal{H}'|I\rangle\right|^2 \delta(E_F - E_I)$$

où l'Hamiltonien total du système $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ se décompose en une partie $\mathcal{H}_0$ représentant le système libre non perturbé dont les fonctions propres sont supposées connues, et une partie perturbative $\mathcal{H}'$. L'élément de matrice $\mathcal{H}'_{I,F} = \langle F|\mathcal{H}'|I\rangle$ connecte les états initiaux et finaux par l'Hamiltonien de couplage lumière-matière.

5. étant donné la faiblesse de la section efficace Raman, nous avons $N_L \gg N_D$.

Le taux de transition $\Gamma$ est alors la somme sur les tous les états finaux possibles, moyennée thermodynamiquement sur l'ensemble des états initiaux, du taux $\Gamma_{I,F}$.

$$\Gamma = \left\langle \sum_F \Gamma_{I,F} \right\rangle$$

Nous résumons ainsi la relation entre l'intensité mesurée expérimentalement et la description microscopique du système :

$$\boxed{I(\omega) \propto \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{V\omega_D^2}{(2\pi)^3 c^3 \Phi_L}\Gamma}$$

$$\boxed{\Gamma = \left\langle \sum_F \Gamma_{I,F} \right\rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \left\langle \sum_F |\mathcal{H}'_{I,F}|^2 \delta(E_F - E_I) \right\rangle}$$

**Fonction de corrélation**

Pour relier la probabilité de transition à une fonction de corrélation, la représentation intégrale de la fonction delta de Dirac est introduite :

$$\delta(E_F - E_I) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{(E_F - E_I)t}{\hbar}} dt$$

D'après les lois de conservation, $E_F - E_I = \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega$, où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ représente l'énergie d'un électron d'impulsion $\mathbf{k}$, et $\omega$ est donné par $\omega = \omega_L - \omega_D$. La probabilité $\Gamma_{I,F}$ devient :

$$\Gamma_{I,F} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{H}'_{I,F}|^2 e^{-i\frac{(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}})t}{\hbar}} e^{-i\omega t} dt$$

Sachant que les états électroniques sont des états propres du système non perturbé, et que $\mathcal{H}'^{\dagger}(t) = e^{i\frac{\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} \mathcal{H}'^{\dagger}(0) e^{-i\frac{\mathcal{H}_0 t}{\hbar}}$, nous obtenons :

$$\Gamma_{I,F} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} < I|\mathcal{H}'^{\dagger}(t)|F >< F|\mathcal{H}'(0)|I > e^{-i\omega t} dt$$

La somme sur les états finaux, avec l'utilisation de la relation de fermeture $\sum_F |F\rangle\langle F| = 1$, et la moyenne thermodynamique aboutissent à la relation :

$$\boxed{\Gamma(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \mathcal{H}'^{\dagger}(t)\mathcal{H}'(0) \right\rangle e^{-i\omega t} dt}$$

qui implique la fonction de corrélation de l'opérateur $\mathcal{H}'$, décrivant le couplage lumière-matière.

### 2.1.3 Hamiltonien du système

Nous nous intéressons maintenant aux éléments de matrice qui connectent les états initiaux et finaux de l'ensemble du système {électrons+photons} par l'intermédiaire de l'opérateur $\mathcal{H}'$, comprenant le couplage lumière-matière. L'Hamiltonien du système est decomposé en deux termes $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$. L'Hamiltonien $\mathcal{H}_0$ décrit les N électrons libres sans interaction dans le potentiel des ions du réseau, et le champ électromagnétique des photons seuls.

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{champ}$$

La partie $\mathcal{H}'$ de l'opérateur décrit l'interaction des N électrons avec un rayonnement électromagnétique, ou le couplage électron-photon, et l'interaction électron-phonon. Le terme de couplage électron-électron n'est pas discuté. Nous supposons que la théorie des liquides de Fermi normaux s'applique et que ce terme contribue essentiellement à la renormalisation de la masse et du temps de vie des quasi-particules. Nous omettons aussi les degrés de liberté de spin qui ne seront pas du tout discutés par la suite. La transformation de l'opérateur impulsion $\mathbf{p} \to \mathbf{p} - e\mathbf{A}$, où $\mathbf{A}$ est le potentiel vecteur dans la jauge de Coulomb ($\vec{\nabla}.\mathbf{A} = 0$) permet de prendre en compte le couplage lumière-matière. L'Hamiltonien total du système s'écrit donc :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{(\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{champ} + \mathcal{H}_{e-phonon}$$

Les termes de couplage restent des perturbations car ils restent négligeables devant ceux du système non perturbé.

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{e-photon} + \mathcal{H}_{e-phonon}$$

$$\mathcal{H}_{e-photon} = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i.\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2$$

Dans le calcul de la section efficace différentielle Raman, nous allons voir que, pour la diffusion Raman électronique, ce sont les fluctuations de densité électronique qui interviennent. Le processus de diffusion par des excitations de phonons est un processus du troisième ordre et fait intervenir la dérivée du tenseur de polarisabilité électrique.

## 2.2 Diffusion Raman électronique

### 2.2.1 Expression de l'intensité Raman

#### Théorie de perturbation

Nous allons décrire le formalisme du processus de diffusion Raman électronique. Le couplage des électrons avec la lumière est l'interaction à l'origine de la création de paires

électron-trou autour du niveau de Fermi. Le photon incident excite un électron dans un état intermédiaire $|n\rangle$, qui retombe ensuite dans un état final différent de celui initial en émettant un photon (Fig.2.3b). L'Hamiltonien d'interaction électron-photon présente deux termes $\mathcal{H}_{e-photon} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_{AA}$, tels que :

$$\mathcal{H}_A = -\frac{e}{m}\sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i.\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$$

$$\mathcal{H}_{AA} = \frac{e^2}{2m}\sum_{i=1}^{N} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2$$

Le terme $\mathcal{H}_A$ représente un processus à un photon, et correspond au processus d'absorption au premier ordre. Pour obtenir la diffusion Raman, qui est un processus à deux photons, il faut donc traiter ce terme au second ordre en perturbation. Le terme $\mathcal{H}_{AA}$ représente un processus à deux photons et est traité au premier ordre en perturbation. Dans le cas de la diffusion Raman électronique, l'élément de matrice couplant les états initiaux et finaux, par l'état intermédiaire $|N\rangle = |N_L - 1, N_D\rangle|n\rangle$, s'écrit :

$$\langle F|\mathcal{H}_{e-photon}|I\rangle = \langle F|\mathcal{H}_{AA}|I\rangle + \sum_N \frac{\langle F|\mathcal{H}_A|N\rangle\langle N|\mathcal{H}_A|I\rangle}{(E_I - E_N)}$$

### Formalisme de seconde quantification

Le calcul de cet élément de matrice est mené dans le formalisme de seconde quantification. L'Hamiltonien de couplage lumière-matière s'écrit :

$$H_{e-photon} = -e\int \mathbf{j}(\mathbf{r})A(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2m}\int \rho(\mathbf{r})A(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r}$$

où les opérateurs $\rho$ et $\mathbf{j}$ sont respectivement les opérateurs densité et courant de charges, qui s'écrivent en seconde quantification :

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}[\psi^\dagger(\mathbf{r})(\mathbf{p}\psi(\mathbf{r})) - (\mathbf{p}\psi^\dagger(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r})]$$

$\psi(\mathbf{r})$ et $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ sont les opérateurs de champ fermioniques de seconde quantification qui détruisent et créent une particule au point $\mathbf{r}$.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}}\phi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

La fonction $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ correspond à une fonction d'onde à un électron de Bloch. Les opérateurs $c_{\mathbf{k}}$ et $c^{\dagger}_{\mathbf{k}}$ sont les opérateurs fermioniques de destruction et de création des électrons de vecteur d'onde $\mathbf{k}$.

Le potentiel vecteur du champ électromagnétique $\mathrm{A}(\mathbf{r})$ quantifié s'écrit [6] :

$$A(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V\omega}} \sum_{\boldsymbol{\kappa}} (\mathbf{e}_\mu a_{\boldsymbol{\kappa},\mu} e^{i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}} + h.c.)$$

Les opérateurs bosoniques $a_{\boldsymbol{\kappa},\mu}$ et $a^{\dagger}_{\boldsymbol{\kappa},\mu}$ détruisent et créent des photons de vecteur d'onde $\boldsymbol{\kappa}$ et de polarisation $\mathbf{e}_\mu$.

### Opérateur densité électronique effective

Ceci permet d'exprimer les deux termes de l'Hamiltonien de couplage électron-photon en seconde quantification. Leur contraction entre les états initiaux et finaux du système lors du processus de diffusion inélastique en est déduite. Nous nous focalisons sur la diffusion Raman à basse fréquence ($\omega \ll \omega_{L/D}$). Le calcul de l'élément de matrice $\langle F|\mathcal{H}_{e-photon}|I\rangle$ peut être exprimé sous la forme compacte (Gallais, 2003) :

$$\langle F|\mathcal{H}_{e-photon}|I\rangle = \frac{e^2\hbar\sqrt{N_L}}{2\epsilon_0 mV\sqrt{\omega_L\omega_D}} \langle f|\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}|i\rangle$$

où $\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}$ est un opérateur densité électronique effective. Il ne diffère de l'opérateur densité de charge classique que par un terme $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D)$, appelé vertex Raman, dépendant des polarisations lumineuses incidente et diffusée.

$$\boxed{\tilde{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D) c^{\dagger}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}}}$$

En négligeant le vecteur d'onde des photons et celui transféré devant celui associé à l'extension de la zone de Brillouin (limite $\kappa \to 0$ et $q \to 0$), le vertex Raman, pour une bande électronique $n$ croisant le niveau de Fermi, s'écrit :

$$\gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D) = \mathbf{e}^*_D \mathbf{e}_L + \frac{1}{m} \sum_l \frac{\langle \mathbf{k}, n|\mathbf{p}.\mathbf{e}^*_D|\mathbf{k}, l\rangle\langle \mathbf{k}, l|\mathbf{p}.\mathbf{e}_L|\mathbf{k}, n\rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} + \hbar\omega_D} + \frac{\langle \mathbf{k}, n|\mathbf{p}.\mathbf{e}_L|\mathbf{k}, l\rangle\langle \mathbf{k}, l|\mathbf{p}.\mathbf{e}^*_D|\mathbf{k}, n\rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega_L}$$

où $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ est l'énergie d'un électron d'impulsion $\mathbf{k}$ dans la bande $n$.

### Taux de diffusion et section efficace différentielle

La probabilité de transition devient :

$$\Gamma_{I,F} = \frac{\pi e^4 \hbar^2 N_L}{2\epsilon_0^2 m^2 V^2 \omega_L \omega_D} \left|\langle f|\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}|i\rangle\right|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \tag{2.1}$$

6. h.c. signifie hermitique conjugué.

Le calcul du taux de diffusion fait apparaître la fonction de corrélation de l'opérateur densité électronique effective.

$$\Gamma = \frac{\pi e^4 N_L}{2\epsilon_0^2 m^2 V^2 \omega_L \omega_D} \int \langle \tilde{\rho}_{\text{-}\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(0) \rangle \, e^{-i\omega t} dt$$

La section efficace différentielle Raman est ainsi obtenue :

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{r_0^2 \omega_D}{\omega_L} S(\mathbf{q}, \omega)}$$

$$\boxed{S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \langle \tilde{\rho}_{\text{-}\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(0) \rangle \, e^{-i\omega t} dt}$$

en introduisant le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$ et le rayon classique de l'électron $r_0 = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$. Donc, l'intensité Raman est directement proportionnelle à la fonction de corrélation de la densité électronique effective. Autrement dit, la diffusion Raman électronique sonde les fluctuations de la densité de charge effective.

### Théorème de fluctuation-dissipation et réponse Raman

Le théorème de fluctuation-dissipation relie la dissipation d'énergie dans un système hors-équilibre aux fluctuations thermiques à l'équilibre. Il repose sur l'hypothèse que la réponse du système à l'équilibre à une faible perturbation est la même que celle à des fluctuations spontanées (Kubo, 1966). La partie imaginaire de la fonction réponse Raman $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ décrit la dissipation d'énergie dans le système électronique sous l'action du champ électromagnétique des photons et le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$ décrit les fluctuations de densité électronique effective.

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{1 + n(\omega, T)} S(\mathbf{q}, \omega)$$

avec $n(\omega, T) = 1/(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)$ le facteur de Bose. La susceptibilité Raman $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$, ou la partie imaginaire de la fonction réponse Raman, est alors proportionnelle au facteur de structure dynamique et donc à l'intensité Raman mesurée $I(\omega)$, modulo le facteur de Bose. Nous multiplierons ainsi les courbes $I(\omega)$ mesurées expérimentalement par un facteur $\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)$ pour obtenir la réponse Raman expérimentale correspondante.

$$\boxed{\chi''(\mathbf{q}, \omega) = Im(\chi(\mathbf{q}, \omega)) \propto \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right) I(\omega)}$$

$\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ est la grandeur calculable théoriquement, à partir de la fonction réponse Raman :

$$\chi(\mathbf{q}, t) = -i\theta(t) \langle [\tilde{\rho}_{\text{-}\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(0)] \rangle \tag{2.2}$$

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\mathbf{q}, t) e^{i\omega t} dt$$

où $\theta(t)$ est la fonction porte de Heavyside ($\theta(t)$=0 si $t < 0$, =1 si $t \geq 0$), [...] est le commutateur et $\langle ... \rangle$ la moyenne thermique. Les calculs théoriques de la réponse Raman sont alors à comparer aux mesures expérimentales de diffusion Raman. Nous notons que $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ est une fonction impaire ($\chi''(\mathbf{q}, -\omega) = -\chi''(\mathbf{q}, \omega)$), qui est donc nulle à fréquence nulle ($\chi''(\mathbf{q}, 0) = 0$).

La section efficace différentielle Raman dans le cas d'un processus Stokes, où il y a création d'une excitation dans le système, et celle dans le cas d'un processus anti-Stokes, où il y a destruction d'une excitation, ne diffèrent que du facteur de Bose (Loudon and Hayes, 1978) :

$$n(\omega, T) \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{Stokes} = (n(\omega, T) + 1) \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{anti-Stokes} \tag{2.3}$$

avec $n(\omega, T) = 1/(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)$ le facteur de Bose. Ceci traduit le fait que l'événement de destruction d'une excitation est moins probable que celui de création, à cause du facteur d'occupation des états[7]. Ces deux processus sont néanmoins symétriques. Nous pouvons alors restreindre l'étude au cas du processus Stokes ($\omega > 0$).

Dans la suite, nous nous attacherons à exprimer la réponse Raman dans différentes phases du système. Ces calculs théoriques fournissent un cadre pour mener la discussion des mesures expérimentales. Mais avant de considérer les calculs dans la phase supraconductrice et magnétique, nous discutons d'abord du terme de vertex Raman, intervenant dans la densité électronique effective.

### 2.2.2 Vertex Raman dans les pnictures de fer

La réponse Raman fait intervenir l'opérateur de densité électronique pondéré par un terme $\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D)$, le vertex Raman.

$$\gamma_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D) = \mathbf{e}_D^* \mathbf{e}_L + \frac{1}{m} \sum_l \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p}.\mathbf{e}_D^* | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \mathbf{p}.\mathbf{e}_L | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} + \hbar\omega_D} + \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p}.\mathbf{e}_L | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \mathbf{p}.\mathbf{e}_D^* | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega_L}$$

Le vertex Raman est composé de deux termes. Le premier provient du terme à deux photons $\rho\mathbf{A}^2$ de l'Hamiltonien d'interaction. Il contient uniquement des transitions intrabandes et n'est jamais divergent (ou résonant). Le deuxième terme est issu du terme à un photon $\mathbf{jA}$. Il implique des transitions virtuelles interbandes. Il diverge et devient résonant lorsque les dénominateurs s'annulent, c'est-à-dire lorsque l'énergie du photon incident ou diffusé correspond à l'énergie d'une transition interbande $\hbar\omega_{L/S} = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l}$. A cause des effets de résonance, la réponse Raman peut dépendre sensiblement de la longueur d'onde du laser utilisée. Il est donc nécessaire de mener les expériences avec différentes fréquences de photons incidents pour identifier les éventuels effets de résonance. Dans le composé étudié $BaFe_2As_2$, à basse énergie, les réponses Raman pour des longueurs d'onde incidentes dans la gamme du visible sont tout à fait comparables et nous supposerons alors être loin de toute résonance (Mazin et al., 2010).

7. principe du bilan détaillé (Diu et al., 2001).

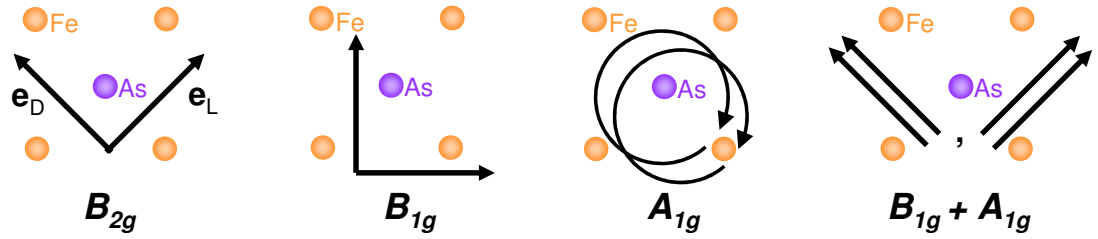



FIGURE 2.6 – Configurations de polarisation de la lumière incidente et diffusée $(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D)$ permettant de sonder la symétrie $B_{2g}$, dans le cas de polarisations rectilignes croisées le long des liaisons Fe-As, $B_{1g}$ pour ces mêmes polarisations dirigées le long des liaisons Fe-Fe, $A_{1g}$ dans le cas de polarisations circulaires gauche-gauche ou droite-droite, et $B_{1g}$+$A_{1g}$ pour des polarisations rectilignes parallèles le long des liaisons Fe-As.

### Théorie des groupes

Le vertex Raman peut être exprimé comme la projection d'un tenseur Raman par les polarisations de la lumière incidente et diffusée.

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D) = \mathbf{e}_D^* . \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} . \mathbf{e}_L$$

Une première approche pour exprimer ce tenseur Raman introduit sa décomposition en représentations irréductibles. En effet, il peut être décomposé sur une base de fonctions du groupe ponctuel du cristal étudié, dans le cadre de la théorie des groupes. Dans le cas des supraconducteurs à base de fer, les cristaux ont la symétrie tétragonale (tout du moins à haute température) et appartiennent au groupe $D_{4h}$. Le tenseur se décompose en six représentations irréductibles : $B_{1g}$, $B_{2g}$, $A_{1g}$, $A_{2g}$, $2E_g$ (Tinkham and McKay, 2003) [8].

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}}_{A_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{1g}} + i \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{A_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix}}_{E_g} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & -g \\ 0 & 0 & 0 \\ -g & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{E_g}$$

Ces matrices sont exprimées dans la base cristallographique tétragonale, avec les axes (x,y) suivant les liaisons Fe-As. Elles représentent chacune une symétrie élémentaire de la maille tétragonale, ou autrement dit une transformation qui laisse invariant le système. La symétrie $A_{1g}$ possède la pleine symétrie du cristal. Les éléments de matrice des tenseurs de symétrie $E_g$ sont hors des plans (x,y) et cette symétrie n'est sondée que lorsqu'au moins une des polarisations lumineuses (incidente ou diffusée) a une composante finie suivant l'axe z. La contribution à la réponse Raman dans la symétrie $A_{2g}$ implique une brisure de symétrie par renversement du temps de l'état fondamental. Elle pourrait intervenir pour notre système dans la phase magnétique. Cependant, nos mesures montrent que sa contribution à la réponse Raman est faible et elle ne sera pas reportée par la suite pour éviter d'alourdir les notations.

8. voir aussi Bilbao crystallographic server disponible en ligne http ://www.cryst.ehu.es/.

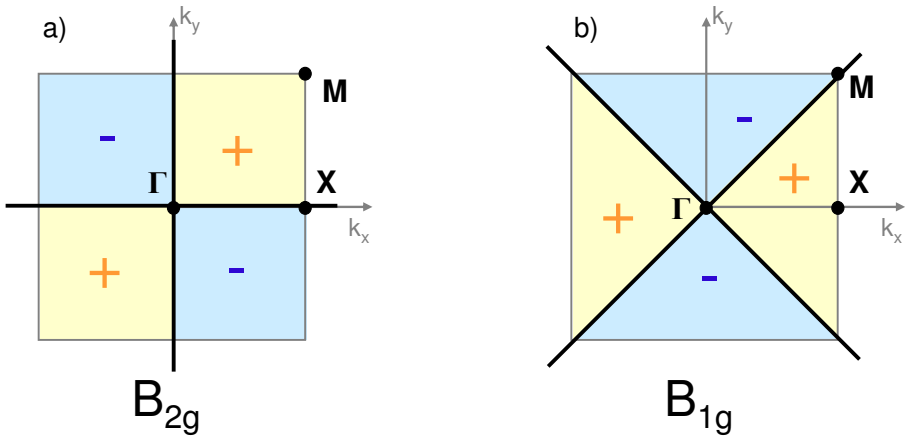



FIGURE 2.7 – Dépendance angulaire schématique des vertex Raman dans l'espace réciproque dans la représentation tétragonale, pour la symétrie a) $B_{2g}$ et b) $B_{1g}$. Les lignes noires représentent les directions suivant lesquelles le vertex Raman s'annule.

La projection de ces matrices du tenseur Raman par différentes configurations de polarisations incidente et diffusée donne le vertex Raman de la configuration. Cette projection permet alors de sélectionner individuellement chaque représentation irréductible (de symétrie propre à chacune). Physiquement, lors d'une expérience de diffusion Raman, les fluctuations de densité électronique sondées ont une symétrie qui leur est imposée par les directions de polarisation des champs électriques incident et diffusé qui les sondent. Elles répondent alors à des règles de sélection, qui permettent une sélectivité des excitations suivant leur symétrie. La figure 2.6 liste les configurations $(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D)$ utilisées au cours de cette thèse et les symétries Raman sondées pour chacune. La symétrie $B_{2g}$ est sondée grâce à des polarisations rectilignes incidente et diffusée croisées, orientées le long des liaisons Fe-As. La symétrie $B_{1g}$ est sondée grâce à des polarisations rectilignes incidente et diffusée croisées, orientées cette fois-ci le long des liaisons Fe-Fe. Pour passer de la configuration $B_{2g}$ à $B_{1g}$, il faut tourner le cristal de 45°. Des polarisations rectilignes parallèles le long des liaisons Fe-As sondent la symétrie $B_{1g}$+$A_{1g}$, complémentaire de la symétrie $B_{2g}$. La symétrie $A_{1g}$ est sondée grâce à des polarisations circulaires gauche-gauche ou droite-droite et est indifférente à l'orientation du cristal. Cette méthode permet de décomposer les différentes symétries de la réponse Raman, en donnant les règles de sélection des excitations associées, mais ne permet pas de donner l'intensité des vertex Raman.

En ce qui concerne la dépendance angulaire des vertex Raman dans l'espace des phases, vu la symétrie des représentations irréductibles, le vertex Raman $B_{2g}$ à la symétrie $xy$, $B_{1g}$ celle $x^2 - y^2$, et $A_{1g}$ la pleine symétrie du cristal, dans la représentation tétragonale avec les (x,y) suivant les liaisons Fe-As [9]. Le vertex Raman $B_{1g}$ est donc nul dans les directions $k_y = k_x$ et ne permettra pas de sonder les surface de Fermi situées dans ces régions, tandis que le vertex $B_{2g}$ est nul suivant les directions $k_x$ et $k_y$ (Fig.2.7).

9. nous notons que dans la maille orthorhombique dans laquelle les axes sont tournés de 45° par rapport à la maille tétragonale, $B_{2g}$ à la symétrie $x^2 - y^2$, $B_{1g}$ celle $xy$.

### Approximation de la masse effective

Nous introduisons le tenseur de la masse effective inverse, qui décrit la dynamique des porteurs de charge (p272 (Ashcroft and Mermin, 2002)). En l'absence de phénomènes résonants, nous pouvons faire l'approximation de la masse effective. Le vertex Raman pour une bande électronique $n$ croisant le niveau de Fermi peut alors s'écrire (Appendice E (Ashcroft and Mermin, 2002)) :

$$\gamma_{\mathbf{k},n} = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{i,j} e_D^{i*} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) e_L^j$$

où les indices $i$ et $j$ décrivent les trois directions de l'espace. La dispersion électronique $\epsilon_n(\mathbf{k})$ de la bande $n$ est introduite, ce qui nous place explicitement dans un modèle de bandes. Dans cette approximation, le vertex Raman pour une bande donnée est proportionnel à la dérivée seconde (courbure) de sa dispersion en énergie, dans la direction $\mathbf{k}$ selectionnée par les polarisations des champs électriques. Il est alors proportionnel à l'inverse de la masse effective de la bande. La connaissance de la structure de bandes du système est alors fondamentale pour déterminer le vertex Raman et son évolution dans l'espace des phases.

En couplant l'approximation de la masse effective et la représentation en tenseurs irréductibles, nous déduisons l'expression du vertex Raman $\gamma_{\mathbf{k},n} = \gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{1g}} + \gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{1g}} + \gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{2g}}$ :

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{1g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_x} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_y} \right)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{1g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_x} - \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_y} \right)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{2g}} = \frac{m}{2\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_x} \right)$$

La dépendance dans l'espace des phases du vertex Raman (tributaire de la structure de bandes) sélectionne la région de la zone de Brillouin sondée. En effet, lorsque le vertex Raman pour une symétrie donnée est faible dans certaines régions de la zone de Brillouin, la réponse Raman associée à cette symétrie n'est pas sensible aux excitations électroniques des surfaces de Fermi se situant dans ces régions. La dépendance du vertex Raman dans l'espace des phases est à priori différente dans chaque symétrie.

### Dépendance dans l'espace des phases des vertex Raman

Pour déterminer le vertex Raman dans chacune des symétries $B_{2g}$, $B_{1g}$ et $A_{1g}$, il est nécessaire de connaître la structure de bandes du système. Celle-ci étant particulièrement compliquée de par son aspect multi-bande et tridimensionnel dans le cas des pnictures de fer, nous nous contenterons d'approches qualitatives, pour se donner une idée de la sélectivité dans l'espace des phases de la diffusion Raman.

Nous pouvons commencer par considérer un modèle à 2D d'électrons libres avec une seule bande parabolique de même courbure suivant les directions $k_x$ et $k_y$, de dispersion

électronique $\epsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2)}{2m}$. Dans ce cas, seule la symétrie $A_{1g}$ présente un vertex non nul ($\gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{1g}} = 1$) (Sauer and Blumberg, 2010). Mais, ce terme constant est écranté et la réponse Raman, qui sonderait alors les excitations électroniques de cette bande, est nulle.

En effet, le calcul du vertex Raman dans la symétrie $A_{1g}$ est compliqué par l'écrantage. Dans un solide, le processus Raman impose des fluctuations de densité de charge, qui perturbe l'environnement. L'ensemble chargé des électrons réagit alors par l'interaction de Coulomb à longue portée et se réarrange de manière à écranter le champ électrique de perturbation, en allant à l'encontre du processus Raman. Les fluctuations isotropes de densité électronique, i.e les termes constants du vertex Raman, sont alors complétement écrantés. Seule la symétrie $A_{1g}$, qui a la pleine symétrie du cristal, est sensible à cet effet d'écrantage. De manière générale, ceci a pour conséquence de réduire l'amplitude du vertex Raman dans cette symétrie, en annulant les contributions intra-bandes pour des bandes paraboliques. Finalement, la réponse Raman électronique pour une bande parabolique est nulle.

Pour continuer dans cette approche qualitative, nous considérons maintenant un modèle à deux bandes plus proche de la situation des pnictures de fer, avec une poche trou circulaire en $\Gamma$(0,0) et une poche électron elliptique en $M(\pi,\pi)$. La dispersion électronique pour la poche électronique orientée le long de la direction $\Gamma$-$M$, toujours dans le cas d'électrons libres, peut alors s'écrire $\epsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2(k_x+k_y)^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2(k_x-k_y)^2}{2m_2}$. Dans ce cas, le vertex Raman est toujours nul dans la symétrie $B_{1g}$, qui ne permettra pas de sonder les excitations de la poche électronique, mais par contre est non nul dans la symétrie $B_{2g}$ ($\gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{2g}} = m(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2})$) à cause de l'ellipticité de la poche électronique.

La réalité des pnictures de fer est autrement plus compliquée. Leur structure de bandes présente cinq bandes qui croisent le niveau de Fermi, qui n'ont pas forcément une allure parabolique. Il faut se poser la question si le vertex Raman sur l'ensemble des bandes est simplement la somme des vertex Raman de chaque bande. Ceci est réalisé dans les symétries $B_{2g}$ et $B_{1g}$ (Boyd et al., 2010), mais les contributions au vertex de la symétrie $A_{1g}$ mixent les excitations dans chaque bande et entre les bandes (Mazin et al., 2010). Des calculs dans un modèle à deux bandes dans l'approximation des liaisons fortes, reproduisant la même topologie de surface de Fermi que les calculs de LDA (Local Density Approximation) retrouvent que la symétrie $B_{1g}$ ne sonde aucune surface de Fermi (Raghu et al., 2008, Sugai et al., 2010a). La symétrie $B_{2g}$ sonderait faiblement la poche trou. Il est difficile de se prononcer pour la symétrie $A_{1g}$, car les effets d'écrantage et de mixage des bandes sont difficiles à prendre en compte. Des calculs plus complets menés sur l'ensemble des cinq bandes semblent soutenir l'idée que la symétrie $B_{2g}$ sonde essentiellement les poches électroniques en $M$, la symétrie $A_{1g}$ les poches trous en $\Gamma$, et la symétrie $B_{1g}$ ne sonderait aucune surface de Fermi mis à part quelques 'hot spots' (Mazin et al., 2010).

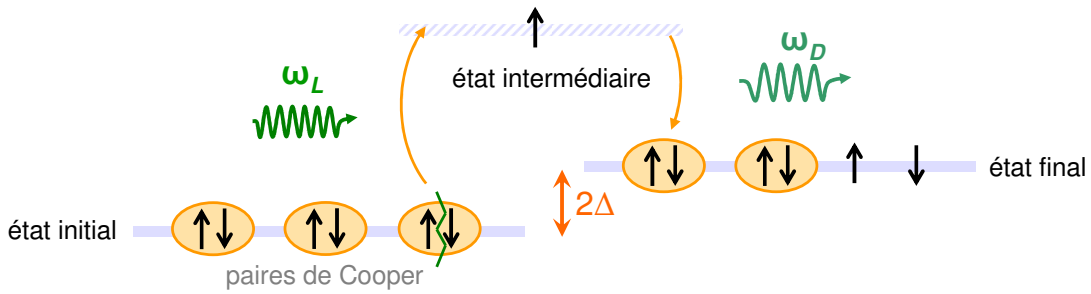



FIGURE 2.8 – Illustration du processus de diffusion inélastique dans la phase supraconductrice.

## 2.3 Diffusion Raman électronique dans l'état supraconducteur

### 2.3.1 Processus de diffusion inélastique dans la phase supraconductrice

Avant de s'attaquer au calcul de la réponse Raman dans l'état supraconducteur, nous exposons d'abord le principe de la diffusion Raman dans l'état supraconducteur et ce qu'elle apporte comme informations. Dans l'état supraconducteur, l'état fondamental du système présente un condensat de paires de Cooper cohérentes. La formation de ces états liés de deux électrons abaisse l'énergie du système. Un gap $\Delta$ s'ouvre au niveau de Fermi dans le spectre des excitations électroniques, où $\Delta$ représente l'énergie gagnée par chaque électron dans l'état lié. Lors du processus de diffusion inélastique, le photon ne peut exciter un électron d'un état initial vers un état excité qu'en cassant une paire de Cooper, en transférant une énergie supérieure à deux fois l'énergie du gap supraconducteur. L'électron non apparié ainsi produit relaxe en émettant un photon diffusé, qui participe alors à un pic de cohérence à l'énergie $2\Delta$ dans l'intensité Raman (Fig.2.8). La façon dont les paires de Cooper sont cassées dépend de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur, déterminée par les variations de son amplitude et le signe de sa phase dans l'espace des phases. La diffusion Raman permet alors, dans une certaine mesure, de remonter à la symétrie du gap supraconducteur.

### 2.3.2 Fonctions de Green

Il s'agit maintenant de calculer la réponse Raman dans l'état supraconducteur. Pour cela, nous avons besoin d'introduire le formalisme des fonctions de Green, qui caractérise un état électronique dans un solide aussi bien par son énergie de bande que par la durée de vie d'un électron placé dans cet état. Soit un système à N électrons en interaction, d'état fondamental $|\psi_0\rangle$ unique. On rajoute un électron d'impulsion $\mathbf{k}$ à l'instant $t = 0$. On laisse le système à N+1 électrons en interaction évoluer jusqu'à l'instant $t$. On compare cet état à l'état fondamental du système que l'on laisse évoluer jusqu'à l'instant $t$ et auquel on rajoute ensuite un électron. Le recouvrement de ces deux fonctions d'onde

exprime comment les interactions électroniques modifient l'état d'un électron libre. Il décroît au cours du temps, ce qui traduit la perte de cohérence de la fonction d'onde correspondant à l'injection d'un électron dans le système. La fonction de Green à un électron, ou propagateur, est une mesure directe de ce recouvrement. L'expression de la fonction de Green à température nulle (notée avec un exposant 0) est donnée par :

$$G^0(\mathbf{k},t) = -i\langle\psi_0|Tc_{\mathbf{k}}(t)c^\dagger_{\mathbf{k}}(0)|\psi_0\rangle = \begin{cases} -i\langle\psi_0|c_{\mathbf{k}}(t)c^\dagger_{\mathbf{k}}(0)|\psi_0\rangle & t>0 \\ +i\langle\psi_0|c^\dagger_{\mathbf{k}}(0)c_{\mathbf{k}}(t)|\psi_0\rangle & t<0 \end{cases}$$

où le produit ordonné en temps pour des fermions est défini ainsi :

$$Tc_{\mathbf{k}}(t)c^\dagger_{\mathbf{k}}(0) = \theta(t)c_{\mathbf{k}}(t)c^\dagger_{\mathbf{k}}(0) - \theta(-t)c^\dagger_{\mathbf{k}}(0)c_{\mathbf{k}}(t)$$

Pour généraliser la notion de fonction de Green à température finie, il est commode de travailler en temps (fréquence) imaginaire $\tau = it$, afin de ramener tous les pôles de la fonction de Green sur l'axe réel. Nous posons la fonction de Green à température finie et sa décomposition de Fourier :

$$G(\mathbf{k},\tau) = -\left\langle Tc_{\mathbf{k}}(\tau)c^\dagger_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle, \qquad G(\mathbf{k},i\omega_n) = \int_0^\beta G(\mathbf{k},\tau)e^{i\omega_n\tau}d\tau$$

avec $\langle ...\rangle$ la moyenne thermique, $\beta = 1/(k_BT)$ et $\omega_n = (2n+1)\pi/\beta$ les fréquences de Matsubara pour les fermions. Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, i.e sans interaction (notée avec un indice 0), les fonctions d'onde dont le recouvrement est mesuré par la fonction de Green sont des états propres de l'Hamiltonien. Elles ne diffèrent que par un facteur de phase. La fonction de Green s'écrit (équation de Dyson) :

$$G_0(\mathbf{k},i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}}}$$

Les pôles de la fonction de Green pour lesquels $G_0(\mathbf{k},i\omega_n)$ diverge ($i\omega_n = \epsilon_{\mathbf{k}}$) correspondent à l'énergie de la particule créée dans l'état $\mathbf{k}$. La présence d'interactions est prise en compte de façon exacte en introduisant le terme de self-énergie $\Sigma(\mathbf{k},i\omega_n)$ :

$$G(\mathbf{k},i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k},i\omega_n)}$$

L'idée est que l'on peut décrire le spectre des excitations des électrons en interaction, pour des excitations proches du niveau de Fermi, par le même jeu de nombres quantiques que celui avec lequel on décrit le spectre des excitations des électrons libres en introduisant le concept de quasi-particule. Les électrons sont considérés comme des quasi-particules de masse et de temps de vie renormalisés. La self-énergie contient alors toutes les informations concernant l'interaction d'un électron avec toutes les autres excitations du système. La partie réelle de la self-énergie contribue à la renormalisation de la masse des quasi-particules. Sa partie imaginaire traduit leur temps de vie fini.

### 2.3.3 Réponse Raman dans l'état supraconducteur

Ces fonctions de Green à un électron à température finie vont nous servir à poser le calcul de la réponse Raman dans l'état supraconducteur. L'expression générale de la réponse Raman (cf Eq.2.2) est décomposée sur les fréquences de Matsubara bosoniques ($\omega_n = 2n\pi/\beta$) :

$$\chi(\mathbf{q}, t) = -i\theta(t)\langle[\tilde{\rho}_{\text{-}\mathbf{q}}(t)\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(0)]\rangle = -i\langle T\tilde{\rho}_{\text{-}\mathbf{q}}(t)\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(0)\rangle$$

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = -\int_0^\beta \langle T\tilde{\rho}_{\text{-}\mathbf{q}}(\tau)\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(0)\rangle\, e^{i\omega_n\tau} d\tau$$

Nous retrouvons la réponse Raman mesurée en prenant le prolongement analytique :

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\substack{i\omega_n \to \omega + i\delta \\ \delta \to 0}} Im(\chi(\mathbf{q}, i\omega_n))$$

Ce calcul fait donc intervenir l'opérateur densité électronique effective, dans lequel apparaissent les opérateurs de création $c^\dagger$ et de destruction $c$ de fermions et le vertex Raman. L'élément clé est ensuite l'utilisation du théorème de Wick, qui permet de décomposer les produits d'opérateurs de fermions. Dans l'état supraconducteur, certains termes $\langle cc\rangle$, $\langle c^\dagger c^\dagger\rangle$ donnent des contributions non nulles. Nous introduisons alors une fonction de Green sous forme matricielle pour décrire la phase supraconductrice :

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau) = -\begin{pmatrix} \langle Tc_{\mathbf{k},\uparrow}(\tau)c^\dagger_{\mathbf{k},\uparrow}(0)\rangle & \langle Tc_{\mathbf{k},\uparrow}(\tau)c_{-\mathbf{k},\downarrow}(0)\rangle \\ \langle Tc^\dagger_{-\mathbf{k},\downarrow}(\tau)c^\dagger_{\mathbf{k},\uparrow}(0)\rangle & \langle Tc^\dagger_{-\mathbf{k},\downarrow}(\tau)c_{-\mathbf{k},\downarrow}(0)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G(\mathbf{k}, \tau) & F(\mathbf{k}, \tau) \\ F^\dagger(\mathbf{k}, \tau) & G^\dagger(\mathbf{k}, \tau) \end{pmatrix}$$

où les fonctions de Green $G(\mathbf{k}, \tau)$ sont dites normales et $F(\mathbf{k}, \tau)$ anormales. Les fonctions $F(\mathbf{k}, \tau)$ rendent compte du paramètre d'ordre supraconducteur impliquant la formation de paires de Cooper singulets liant deux états électroniques $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle$ et $|-\mathbf{k}, \downarrow\rangle$. Dans l'espace des fréquences complexes fermioniques, ceci donne :

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \begin{pmatrix} G(\mathbf{k}, i\omega_n) & F(\mathbf{k}, i\omega_n) \\ F^*(\mathbf{k}, i\omega_n) & G^*(\mathbf{k}, i\omega_n) \end{pmatrix}$$

avec les expressions (Mahan, 2000) :

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = G^*(\mathbf{k}, -i\omega_n) = \frac{i\omega_n + \epsilon_{\mathbf{k}}}{(i\omega_n - E_{\mathbf{k}})(i\omega_n + E_{\mathbf{k}})} \tag{2.4}$$

$$F(\mathbf{k}, i\omega_n) = F^*(\mathbf{k}, -i\omega_n) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{(i\omega_n - E_{\mathbf{k}})(i\omega_n + E_{\mathbf{k}})} \tag{2.5}$$

où $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon^2_{\mathbf{k}} + \Delta^2_{\mathbf{k}}}$ est l'énergie de l'état fondamental supraconducteur, avec $\epsilon_{\mathbf{k}}$ la dispersion électronique de la structure de bandes et $\Delta_{\mathbf{k}}$ le paramètre d'ordre ou gap supraconducteur.

La réponse Raman à température finie dans l'espace des fréquences complexes s'exprime [10] (Devereaux, 1995, Boyd et al., 2010) :

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = -1/\beta \sum_{\mathbf{k},\nu_n} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 Tr\left[\tau.\mathcal{G}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n + i\nu_n) \times \tau.\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n)\right]$$

avec $\tau = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (-1)^\gamma \end{pmatrix}$. Cette matrice est un ingrédient essentiel, qui permet de prendre en compte les effets de facteurs de cohérence. Ils peuvent être distincts suivant que l'on considère la réponse infrarouge ou la réponse Raman, et suivant le condensat considéré. Il faut alors prendre des précautions dans leur détermination. Dans le cas d'un condensat supraconducteur, les propriétés de transformation des quantités physiques sont étudiées à travers l'inversion dans l'espace des moments $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$. Les opérateurs de type particule et de type trou sont mixés d'où l'indice $\gamma$=1 permettant d'inclure ce changement de signe (Ványolos et al., 2010). Cette formule revient alors à :

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = -1/\beta \sum_{\mathbf{k},\nu_n} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 [G(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n+i\nu_n)G(\mathbf{k}, i\omega_n) - F^*(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n+i\nu_n)F(\mathbf{k}, i\omega_n) + h.c.]$$

Pour pouvoir continuer le calcul, il faut pouvoir faire l'approximation supplémentaire $q \to 0$ dans l'état supraconducteur. Une telle approximation serait valable si $\xi \leq \delta_0$ et si $q.\xi \leq 1$, avec $\xi$ la longueur de cohérence des paires de Cooper et $\delta_0$ la longueur de pénétration du champ électromagnétique (Klein and Dierker, 1984). Dans le cas des pnictures de fer, $\xi \simeq 2.3$ nm (Kano et al., 2009), $\delta_0 \simeq 42$ nm et $q < 7.10^5 \text{cm}^{-1}$. Ces deux conditions sont donc réalisées.

Pour obtenir la partie imaginaire de la réponse Raman, nous introduisons les fonctions de densité spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$ et $B(\mathbf{k}, \omega)$. Elles présentent une décomposition spectrale des fonctions de Green sur l'ensemble des états excités du système et mesurent donc le poids des états excités d'énergie $\omega$ à $d\omega$ près [11].

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(\mathbf{k}, \omega)}{i\omega_n - \omega} d\omega, \qquad A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{i\omega_n \to \omega + i\delta \\ \delta \to 0}} Im(G(\mathbf{k}, i\omega_n)) \tag{2.6}$$

$$F(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\mathbf{k}, \omega)}{i\omega_n - \omega} d\omega, \qquad B(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{i\omega_n \to \omega + i\delta \\ \delta \to 0}} Im(F(\mathbf{k}, i\omega_n)) \tag{2.7}$$

Le calcul donne :

10. les fréquences internes $i\nu_n$ sont des fréquences d'électron donc fermioniques alors que la fréquence $i\omega_n$ est une fréquence de photon donc bosonique.

11. dans le cas d'électrons libres, $A(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi\delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})$ repésente l'état $\mathbf{k}$ de l'électron libre par une fonction delta de Dirac d'aire normalisée à 1. Dans le cas d'électrons en interaction, $A(\mathbf{k}, \omega)$ est une Lorentzienne centrée sur $\epsilon_{\mathbf{k}} + \mathcal{R}e(\Sigma)$ de largeur à mi-hauteur $\mathcal{I}m(\Sigma)$, avec $\Sigma$ la self-énergie.

$$\boxed{\chi''(\mathbf{q}\to 0,\omega) = \frac{1}{2\pi}\sum_{\mathbf{k}}|\gamma_{\mathbf{k}}|^2\int[A(\mathbf{k},\nu+\omega)A(\mathbf{k},\nu)-B(\mathbf{k},\nu+\omega)B(\mathbf{k},\nu)][f(\nu)-f(\nu+\omega)]d\nu} \tag{2.8}$$

où la fonction $f(\omega) = 1/(e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}+1)$ est la fonction de Fermi Dirac. Cette formule est celle sur laquelle nous nous baserons pour mener l'intégration numériquement et calculer la réponse Raman dans l'état supraconducteur. Elle laisse la possibilité de prendre en compte le temps de vie fini des quasi-particules, en prenant le terme $\delta$, du prolongement analytique $i\omega_n \to \omega + i\delta$, petit mais non nul.

Si on prend un gap supraconducteur nul $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, on retrouve l'état normal métallique. Dans le cadre du modèle de Drude où le temps de libre parcours moyen d'un électron $\tau$ est relié au temps de vie des quasi-particules $\delta$ tel que $\tau = 1/\delta$, la réponse Raman s'écrit (Blanc, 2011) :

$$\chi''(\mathbf{q}\to 0,\omega) \propto \omega.\frac{\delta/2}{\omega^2+(\delta/2)^2}$$

Notons que si $\delta = 0$, la réponse Raman est nulle dans l'état normal.

D'autre part, si on impose $\delta$ à 0 dans l'expression 2.8 décrivant l'état supraconducteur, elle se simplifie grandement et devient, en se limitant au processus Stokes ($\omega > 0$) :

$$\chi''(\mathbf{q}\to 0,\omega) = 4\pi\sum_{\mathbf{k}}|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_BT}\right)\frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{4E_{\mathbf{k}}^2}\delta(\omega-2E_{\mathbf{k}})$$

Vu les facteurs de cohérence de la fonction d'onde BCS, $u_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}}$ et $v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}}$, le terme $\frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{4E_{\mathbf{k}}^2}$ devient $|u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}|^2$, qui est la probabilité de formation d'une paire de Cooper. Le poids spectral de la réponse Raman dans l'état supraconducteur, i.e l'aire sous la courbe $\chi''(\mathbf{q},\omega)$, est alors proportionnel au nombre de paires de Cooper $N_{\substack{Cooper\\pairs}} = \sum_{\mathbf{k}}|u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}|^2$ dans la phase supraconductrice (convolué par le vertex Raman).

### 2.3.4 Symétrie du gap supraconducteur

#### Calculs théoriques

Nous utiliserons donc l'équation 2.8 pour tous les calculs de réponse Raman dans l'état supraconducteur. Elle fait intervenir les fonctions spectrales, dont les expressions sont données par les équations 2.6 et 2.7, des fonctions de Green normales et anormales, dont les expressions sont données par les équations 2.4 et 2.5. Le gap supraconducteur $\Delta_{\mathbf{k}}$ est contenu dans ces expressions. Ainsi, suivant la symétrie du gap supraconducteur, en l'occurence sa dépendance en $k$, la réponse Raman a une allure à basse fréquence très différente. La diffusion Raman ne permet pas de sonder la phase du paramètre d'ordre supraconducteur, dans la mesure où c'est directement le module carré du gap qui intervient, mais est sensible à d'éventuels noeuds du gap. Ce calcul théorique, dont les résultats sont présentés dans la

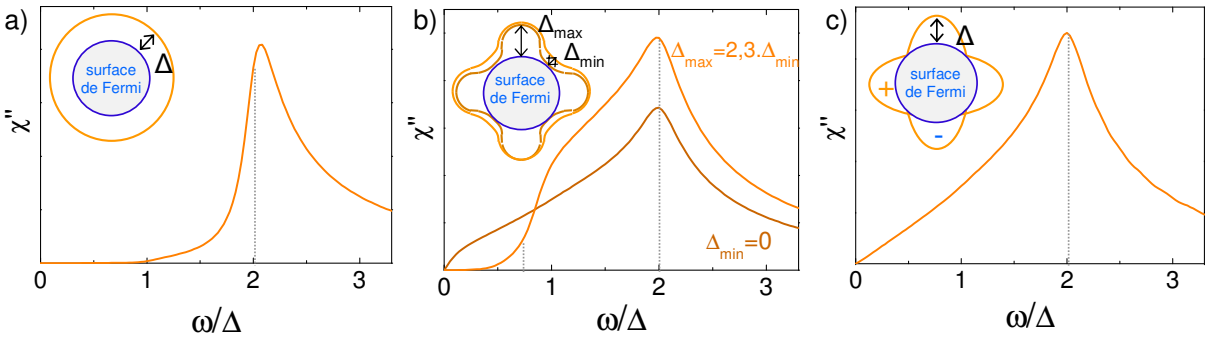



FIGURE 2.9 – Calculs numériques de la réponse Raman dans l'état supraconducteur, pour une surface de Fermi circulaire et un vertex Raman constant, pour un gap a) de symétrie $s$, b) de symétrie $s^*$ pour deux anisotropies différentes, c) de symétrie $d$. La réponse Raman présente un pic de diffusion principal à l'énergie $2\Delta$.

figure 2.9, est mené pour différentes symétries et donc expressions de $\Delta_{\mathbf{k}}$, pour se donner une idée de l'allure de la réponse Raman dans chaque cas. Un gap isotrope de symétrie $s$ ($\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0$), un gap anisotrope de symétrie $s^*$ ($\Delta_{\mathbf{k}} = (a + cos(k_x) + cos(k_y))/(a+2).\Delta_0$) et un gap de symétrie $d$ ($\Delta_{\mathbf{k}} = (cos(k_x) - cos(k_y))/2.\Delta_0$) sont considérés.

Avant de discuter ces résultats, nous discutons d'abord les autres paramètres qui ont servi de cadre à ces calculs. En parallèle au gap intervient la dispersion électronique $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Il faut alors préciser la structure de bandes considérée. Nous limitons le calcul à une surface de Fermi qui présenterait un gap de symétrie $s$, $s^*$ ou $d$. Pour simplifier le calcul, nous la choisissons circulaire avec une dispersion $\epsilon_{\mathbf{k}} = \alpha(k_x^2 + k_y^2) - \mu$, de paramètre $\alpha$ relié à la courbure de la bande et de potentiel chimique $\mu$. Nous verrons plus tard dans quelle mesure ce calcul est adaptable aux supraconducteurs à base de fer et comment la sélectivité de la diffusion Raman de la région de l'espace des phases sondée est un atout de taille dans l'étude de tels systèmes multi-bandes.

L'expression générale de $\chi''$ dans l'état supraconducteur fait aussi intervenir le vertex Raman $\gamma_{\mathbf{k}}$. Nous supposons que pour une configuration donnée, le vertex Raman de la symétrie sondée a une contribution non nulle et constante autour de la surface de Fermi considérée et que sa dépendance globale assure que ce terme ne soit pas écranté. Nous nous situons dans le régime des basses températures, car la température, qui intervient dans les fonctions de Fermi Dirac, est choisie de façon à être négligeable devant la température critique du système. Le terme $\delta$, qui prend en compte le temps de vie fini des quasi-particules, est pris de l'ordre de 15 fois inférieur au gap $\Delta_0$. Il joue essentiellement sur la largeur du pic de cohérence.

Les calculs numériques, pour une surface de Fermi circulaire, pour un vertex Raman constant, sont menés dans l'état supraconducteur pour un gap de symétrie $s$ isotrope, anistrope et de symétrie $d$ (Fig.2.9). La réponse Raman est très différente suivant la symétrie du gap supraconducteur, ce que l'on comprend bien qualitativement. Des excitations électroniques ne peuvent être créées par le processus de diffusion inélastique dans l'état supraconducteur qu'en cassant des paires de Cooper, c'est-à-dire qu'en échangeant au moins deux fois l'énergie du gap, ce qui produit deux électrons non appariés. Dans

le cas d'un gap $s$, la surface de Fermi est complétement gappée. La réponse Raman est alors nulle à basse fréquence, tant que l'énergie transférée au système est inférieure à $2\Delta$, et présente un pic de brisure de paires de Cooper à l'énergie $2\Delta$ (Fig.2.9a). Ce pic est élargi par le temps de vie fini des quasi-particules ($\delta \neq 0$). Le fait que la réponse Raman présente un seuil à basse énergie est la conséquence directe d'un gap supraconducteur complet, non nul sur tout le contour de la surface de Fermi. Dans le cas d'un gap de symétrie $d$, celui-ci présente des noeuds, imposés par la symétrie du paramètre d'ordre. Dans ces régions où le gap s'annule, une énergie arbitrairement petite suffit à créer des excitations électroniques et le poids spectral de la réponse Raman à basse énergie est non nul, d'où le comportement linéaire et l'absence de seuil observés sur la figure 2.9c. Dans le cas d'un gap $s$ anisotrope, le gap s'ouvre sur la totalité de la surface de Fermi, et la réponse Raman présente donc un seuil à basse énergie. L'anisotropie de l'amplitude du gap le long de la surface de Fermi fait apparaître deux composantes dans la réponse Raman, associées chacune au maximum d'amplitude du gap $\Delta_{max}$ et à son minimum $\Delta_{min}$. Lorsque l'anisotropie devient telle qu'elle induit des noeuds accidentels ($\Delta_{min} = 0$), la réponse Raman ne présente plus de seuil, mais n'est pas linéaire pour autant à basse fréquence (Fig.2.9b). Ainsi, le comportement de $\chi''$ permettrait de discriminer les symétries $s$, $s^*$ et $d$.

### Mesures expérimentales

Le comportement à basse fréquence de la réponse Raman dans l'état supraconducteur est caractéristique de la symétrie du gap supraconducteur. Ceci se retrouve dans les mesures expérimentales de $\chi''$ dans différents systèmes supraconducteurs. Par exemple, le composé $Nb_3Sn$ est un supraconducteur dit conventionnel, de température critique $T_c$ = 18K. Sa réponse Raman à basse température présente un seuil à basse fréquence puis un pic de diffusion à l'énergie $\frac{2\Delta}{k_B T_c} \sim 3.5$, ce qui correspond à un gap isotrope de symétrie $s$ bien décrit par la théorie BCS (Fig.2.10a). Le composé $NbSe_2$ ($T_c$ = 7,2K) fait partie de la famille des dichalcogènes. C'est un composé multi-bande dont l'ordre supraconducteur coexiste avec un ordre d'onde de densité de charge (CDW). La réponse Raman ne sonderait à priori qu'une seule bande, qui présente un gap de symétrie $s$, comme le corrobore le seuil suivi d'un pic à environ 17 cm$^{-1}$ ($\frac{2\Delta}{k_B T_c} \sim 3.5$) dans la réponse Raman (Fig.2.10a). En ce qui concerne le composé multi-bande $MgB_2$ ($T_c$ = 39K), son état supraconducteur est bien compris dans le cadre de la théorie BCS adaptée au cas multi-bande. La réponse Raman présente un seuil clair sous $2\Delta_0 = 37$ cm$^{-1}$, correspondant à un gap fondamental $s$ s'ouvrant sur les bandes $\pi$ et un pic de cohérence à $2\Delta_1 = 109$ cm$^{-1}$, correspondant à un gap $s$ s'ouvrant sur les bandes $\sigma$ (Fig.2.10c). Le rapport $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} \sim 1.3$ est faible tandis que $\frac{2\Delta_1}{k_B T_c} \sim 4$, ce qui correspond à un modèle BCS étendu à deux bandes où $\Delta_0 < \Delta_{BCS} < \Delta_1$. La figure 2.10d montre la réponse Raman dans l'état supraconducteur du Bi-2212, qui est un cuprate supraconducteur. Cette famille de composés à haute température critique sort complétement du cadre de la théorie BCS. Ces systèmes à une bande présentent un gap supraconducteur de symétrie $d$, d'où le comportement linéaire à basse fréquence du spectre dans l'état supraconducteur. Nous notons cependant que, contrairement aux calculs que nous avons présentés où le vertex est constant, le vertex Raman de la symétrie $B_{2g}$

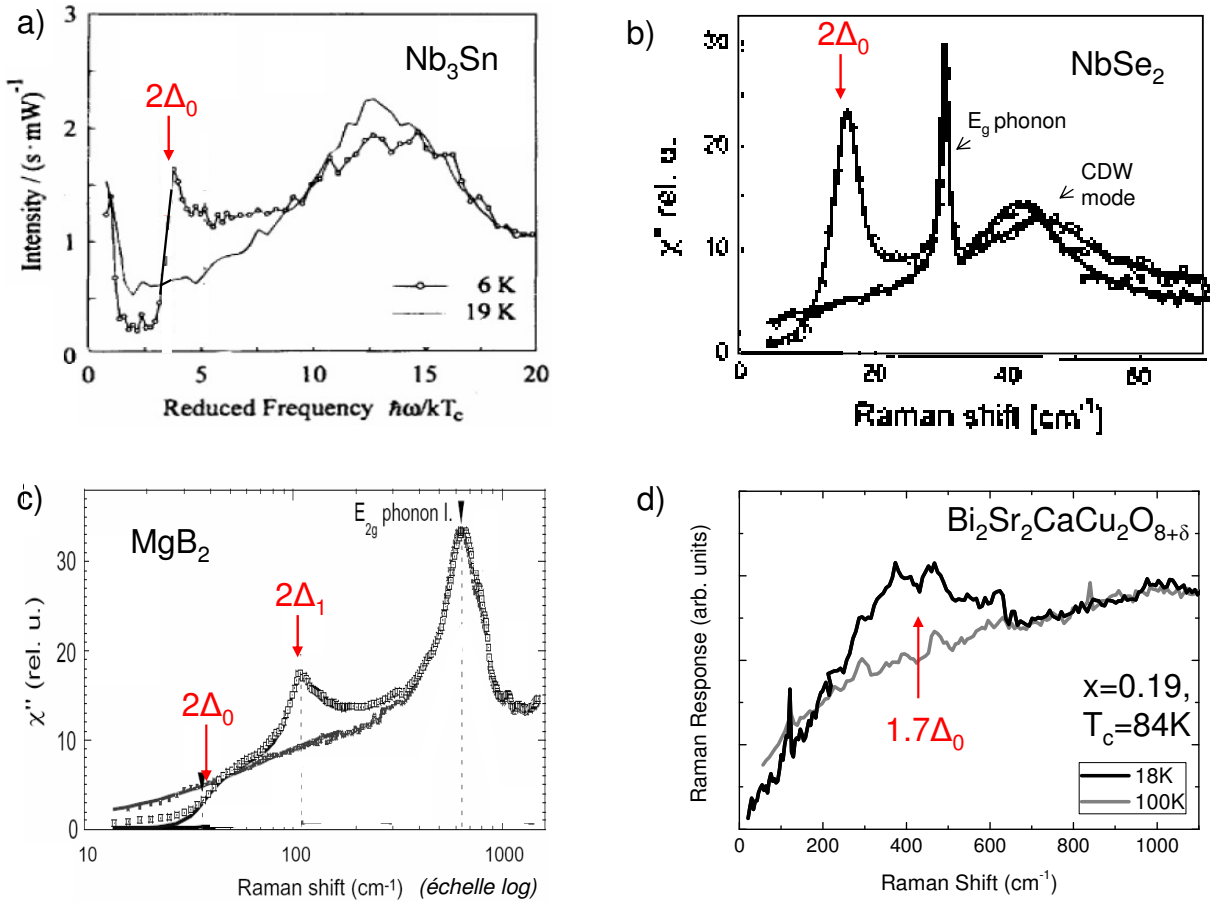



FIGURE 2.10 – Mesures de diffusion Raman dans l'état normal et dans l'état supraconducteur des composés a) $Nb_3Sn$, $T_c = 18K$ (Einzel and Hackl, 1996), b) $NbSe_2$, $T_c = 7.2K$ (Mialitsin and Blumberg, 2010), c) $MgB_2$, $T_c = 39K$ (Blumberg et al., 2007), d) Bi-2212, $T_c = 84K$ (sur-dopé) (Blanc et al., 2009). Les pics de brisure de paires de Cooper sont indiqués par des flèches.

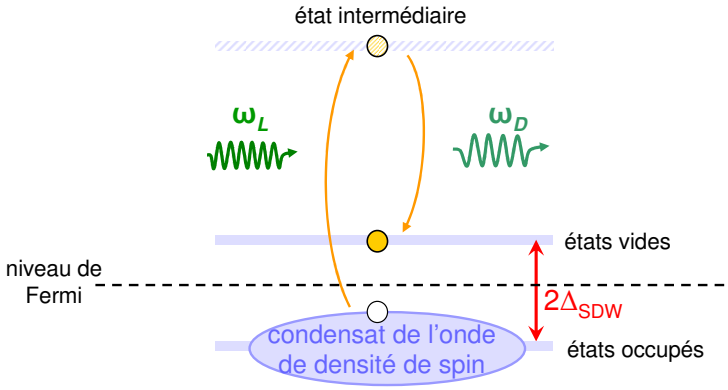



FIGURE 2.11 – Illustration du processus de diffusion inélastique dans la phase d'onde de densité de spin.

dans les cuprates a une dépendance angulaire telle que ce sont principalement les régions nodales qui sont sondées. La dépendance angulaire du gap est couplée à la dépendance angulaire du vertex.

Ainsi, les mesures expérimentales de la réponse Raman dans l'état supraconducteur contiennent des informations sur la symétrie du paramètre d'ordre de la transition supraconductrice. La comparaison des mesures avec les calculs théoriques est alors un moyen de remonter à la symétrie de $\Delta_{\mathbf{k}}$.

## 2.4 Diffusion Raman électronique dans l'état magnétique

### 2.4.1 Processus de diffusion inélastique dans la phase magnétique

Nous nous intéressons maintenant à la réponse Raman dans l'état magnétique d'onde de densité de spin des supraconducteurs à base de fer. Le processus de diffusion inélastique est similaire au processus dans l'état supraconducteur sauf qu'au lieu de considérer un condensat supraconducteur, il faut considérer un condensat d'onde de densité de spin. Dans un modèle de magnétisme itinérant, l'emboîtement des surfaces de Fermi avec un vecteur $\mathbf{Q}_{\text{SDW}}$ est l'instabilité à l'origine de la transition magnétique. Le repliement des bandes électroniques de type trou en $\Gamma$ et de type électron en $M$ provoque leur anticroisement au niveau de Fermi, où s'ouvre un gap d'onde de densité de spin $\Delta_{\text{SDW}}$. La différence d'énergie entre les états électroniques occupés par le condensat magnétique et les premiers états vides est alors de $2\Delta_{\text{SDW}}$. Lors du processus de diffusion inélastique, un photon incident ne peut exciter un électron qu'en transférant une énergie supérieure à au moins deux fois l'énergie du gap magnétique. Cet électron excité dans un état intermédiaire, réel ou virtuel, relaxe en émettant un photon diffusé participant à un pic à l'énergie $2\Delta_{\text{SDW}}$ (Fig.2.11). De même que dans le cas de la supraconductivité, la réponse Raman dans l'état magnétique est très dépendante de la symétrie du paramètre d'ordre SDW. Les propriétés d'emboîtement des bandes, et la structure de bandes dans l'état magnétique

plus généralement, sont déterminantes dans ce processus.

### 2.4.2 Réponse Raman dans l'état magnétique

Dans la phase magnétique, nous pouvons reprendre le même raisonnement que dans la phase supraconductrice mais plutôt que de considérer les propriétés des grandeurs physiques à travers la transformation $(\mathbf{k},\uparrow) \to (-\mathbf{k},\downarrow)$, nous les considérons à travers $(\mathbf{k},\uparrow) \to (\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},\uparrow)$. C'est la transformation pertinente qui rend compte du paramètre d'ordre magnétique. Elle replie la poche trou en $\Gamma$ sur la poche électron en $M$ ($\Gamma \overset{Q_{\text{SDW}}}{\to} M$) [12]. Pour calculer la réponse Raman dans l'état magnétique, nous écrivons de la même manière une fonction de Green sous forme matricielle, en introduisant de nouvelles fonctions de Green anormales pour l'état magnétique $D_\sigma(\mathbf{k},\tau)$ (Fernandes and Schmalian, 2010b, Blanc, 2011) :

$$\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{k},\tau) = -\begin{pmatrix} \langle T c_{\mathbf{k},\sigma}(\tau) c^\dagger_{\mathbf{k},\sigma}(0)\rangle & \langle T c_{\mathbf{k},\sigma}(\tau) c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},\sigma}(0)\rangle \\ \langle T c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},\sigma}(\tau) c^\dagger_{\mathbf{k},\sigma}(0)\rangle & \langle T c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},\sigma}(\tau) c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},\sigma}(0)\rangle \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} G_\sigma(\mathbf{k},\tau) & D_\sigma(\mathbf{k},\tau) \\ D_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},\tau) & G_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},\tau) \end{pmatrix}$$

où les fonctions de Green dépendent de l'indice de spin $\sigma$. Dans l'espace des fréquences complexes, ceci donne :

$$\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{k},i\omega_n) = \begin{pmatrix} G_\sigma(\mathbf{k},i\omega_n) & D_\sigma(\mathbf{k},i\omega_n) \\ D_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},i\omega_n) & G_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},i\omega_n) \end{pmatrix}$$

avec les expressions :

$$G_\sigma(\mathbf{k},i\omega_n) = \frac{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}}}{(i\omega_n - E^+_{\mathbf{k}})(i\omega_n - E^-_{\mathbf{k}})}, \quad G_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},i\omega_n) = \frac{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}}}{(i\omega_n - E^+_{\mathbf{k}})(i\omega_n - E^-_{\mathbf{k}})}$$

$$D_\sigma(\mathbf{k},i\omega_n) = D_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}},i\omega_n) = \frac{\sigma\Delta_{\text{SDW}}}{(i\omega_n - E^+_{\mathbf{k}})(i\omega_n - E^-_{\mathbf{k}})}$$

où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est la dispersion de la poche trou en $\Gamma$ et $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}}$ celle de la poche électron en $M$. Nous introduisons les nouvelles variables $\mu = (\epsilon_{\mathbf{k}}+\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}})/2$, sorte de dispersion moyenne des deux bandes et $\eta = (\epsilon_{\mathbf{k}}-\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}})/2$, qui permet d'estimer le degré d'emboîtement des bandes. En effet, $\eta$ est nul lorsque le nesting est parfait et non nul dès que l'on s'en écarte. Nous avons $E^\pm_{\mathbf{k}} = \mu \pm \sqrt{\eta^2+\Delta^2_{\text{SDW}}}$. En faisant les substitutions $i\omega_n \to i\omega_n - \mu$ et $\epsilon_{\mathbf{k}} \to \eta$ et $\Delta_{\mathbf{k}} \to \Delta_{\text{SDW}}$ dans la matrice de fonction de Green décrivant l'état supraconducteur, nous retrouvons exactement la même matrice que celle décrivant l'état magnétique.

La réponse Raman à température finie dans l'espace des fréquences complexes s'exprime de la même manière que dans le cas supraconducteur :

12. la transformation $\mathbf{k} \to \mathbf{k}+2\mathbf{Q}_{\text{SDW}}$ laisse le système invariant.

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = -1/\beta \sum_{\mathbf{k},\sigma,\nu_n} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 Tr\left[\tau.\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n + i\nu_n) \times \tau.\mathcal{G}_\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)\right]$$

avec $\tau = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (-1)^\gamma \end{pmatrix}$. Dans ce cas, il faut considérer les facteurs de cohérence du condensat d'onde de densité de spin pour déterminer le facteur $\gamma$. Dans le cas où la transformation $\mathbf{k} \to \mathbf{k} + \mathbf{Q}_{\text{SDW}}$ se fait sur une même bande, le signe du facteur de cohérence dépend de la symétrie du vertex Raman (Ványolos et al., 2010), et la réponse Raman devient quasiment nulle si $\tau$ vient à être la matrice unité ($\gamma = 2$). Pour les supraconducteurs à base de fer, cette transformation connecte toujours une bande de type trou et une bande de type électron ($\Gamma \overset{Q_{\text{SDW}}}{\to} M$), ce qui mixe les opérateurs de type particule et de type trou, d'où $\gamma \approx 1$ ($\gamma = 1$ pour un nesting parfait).

Dans le cas de la phase magnétique des pnictures de fer, cette formule devient :

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = -1/\beta \sum_{\mathbf{k},\sigma,\nu_n} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 [G_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n + i\nu_n) G_\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) - D_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n + i\nu_n) D_\sigma(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}, i\omega_n)$$
$$+\text{mêmes termes pris en}(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}})]$$

Le développement de ce calcul est fait pour les mêmes approximations que précédemment en introduisant similairement la fonction spectrale associée à la fonction de Green anormale de l'état magnétique $C(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{i\omega_n \to \omega + i\delta \\ \delta \to 0}} Im(D_\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n))$, ce qui donne :

$$\chi''(\mathbf{q} \to 0, \omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \int [A(\mathbf{k}, \nu+\omega) A(\mathbf{k}, \nu) + A(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}, \nu+\omega) A(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}, \nu)$$
$$-2C(\mathbf{k}, \nu+\omega) C(\mathbf{k}, \nu)][f(\nu) - f(\nu+\omega)] d\nu$$

C'est cette formule qui sera utilisée pour calculer la réponse Raman dans l'état magnétique des pnictures de fer. Les paramètres cruciaux qui diffèrent des calculs dans l'état supraconducteur sont le paramètre d'ordre magnétique $\Delta_{\text{SDW}}$ et la structure de bandes qui apparaît via $\epsilon_{\mathbf{k}}$ et $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}}$. Précédemment, nous avions pris un paramètre d'ordre variant dans l'espace des phases pour une dispersion donnée. Ici, à la fois la symétrie du paramètre d'ordre magnétique, qui peut présenter une dépendance angulaire dans l'espace des phases, et à la fois les propriétés de nesting de la structure de bandes ont un impact sur la réponse Raman. Dans le cas du nesting parfait ($\epsilon_{\mathbf{k}} = -\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}}$), nous retrouvons les mêmes résultats que ceux présentés sur la figure 2.9. Au niveau expérimental, nous ne disposons pas de données Raman sur des systèmes présentant un ordre magnétique, comme le chrome, car ce sont en général de bons métaux, très réflecteurs dans le visible, difficiles à mesurer.

## 2.5 Diffusion Raman phononique

### 2.5.1 Description quantique

Nous allons maintenant décrire le formalisme du processus de diffusion inélastique, adapté à la création de phonons. Les fréquences des photons incidents étant bien supérieures à celle des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible. Cette interaction s'effectue alors par l'intermédiaire des électrons. Dans le cas où un phonon est créé dans le cristal, un électron est excité d'un état initial $|i\rangle$ vers un état électronique intermédiaire $|n\rangle$ via son interaction avec le photon incident, décrite par l'opérateur $\mathcal{H}_{e-photon}$. Puis, l'électron est diffusé par un phonon via l'interaction électron-phonon $\mathcal{H}_{e-phonon}$, amenant le système dans un état électronique $|n'\rangle$. La paire électron-trou se recombine en émettant un photon diffusé vers un état $|f\rangle$ grâce à l'interaction électron-photon (Fig.2.3a). La théorie des perturbations au troisième ordre donne :

$$\langle F|\mathcal{H}'|I\rangle = \sum_{N,N'} \frac{\langle F|\mathcal{H}_{e-photon}|N'\rangle\langle N'|\mathcal{H}_{e-phonon}|N\rangle\langle N|\mathcal{H}_{e-photon}|I\rangle}{(E_I - E_N)(E_F - E_{N'})}$$

où l'état $|N\rangle = |N_L - 1, N_D\rangle|n\rangle$ est un état à zéro phonon et $|N'\rangle = |N_L - 1, N_D\rangle|n'\rangle$ est un état à un phonon. Le developpement quantique dans le formalisme de seconde quantification est assez lourd (Balkanski and Wallis, 1986). Nous préférons donc une approche semi-classique qui ne détaille pas le rôle des électrons.

### 2.5.2 Approche semi-classique et susceptibilité diélectrique

Dans cette approche, le champ électrique extérieur $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ de la lumière incidente induit une polarisation électrique dans le milieu $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, complétement décrite par le tenseur de susceptibilité diélectrique $\tilde{\chi}$, de composantes $\chi_{ij}$, où $i$ et $j$ décrivent les trois coordonnées de l'espace.

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \tilde{\chi} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$$

Le champ électrique du faisceau de photons incidents est pris comme une onde plane de vecteur d'onde $\boldsymbol{\kappa}_L$, de fréquence $\omega_L$ :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 cos(\boldsymbol{\kappa}_L.\mathbf{r} - \omega_L t)$$

Le tenseur de susceptibilité diélectrique $\tilde{\chi}$ traduit la capacité du milieu à se polariser électriquement sous l'influence d'une excitation électrique. L'idée est alors que les fluctuations des positions des ions du réseau agissent comme une perturbation au champ électrique et induisent des variations de susceptibilité diélectrique du milieu. Dans l'approximation de la réponse linéaire, $\tilde{\chi}$ est exprimée par son developpement au premier ordre par rapport à de faibles déplacements atomiques $d\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 cos(\mathbf{q}.\mathbf{r} - \omega_c t)$.

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_0 + \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{u}}\right)_0 .d\mathbf{u}$$

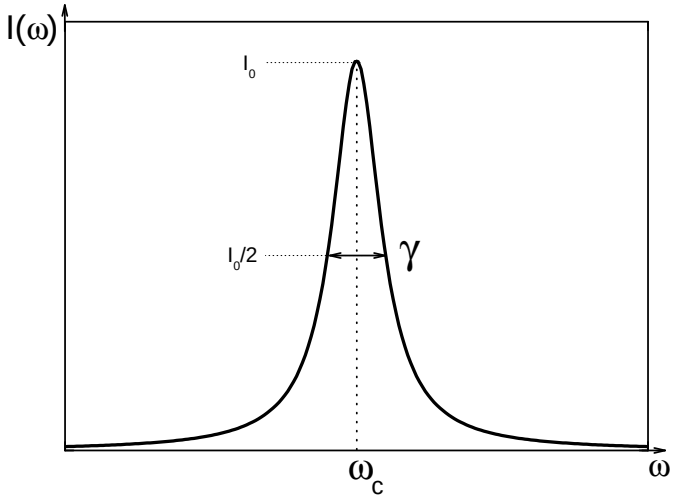



FIGURE 2.12 – Allure Lorentzienne d'un phonon de fréquence $\omega_c$ et de largueur $\gamma$.

La polarisation électrique s'écrit alors $\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r},t) + \mathbf{P}_{induite}(\mathbf{r},t)$. Le premier terme d'ordre zéro $\mathbf{P}_0(\mathbf{r},t) = \epsilon_0\tilde{\chi}_0\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ donne lieu à de la diffusion élastique car il ne présente pas de changement de fréquence. Le deuxième terme d'ordre un s'écrit :

$$\mathbf{P}_{induite}(\mathbf{r},t) = \frac{\epsilon_0\mathbf{u}_0\mathbf{E}_0}{2}\left(\frac{\partial\tilde{\chi}}{\partial\mathbf{u}}\right)_0 [cos((\boldsymbol{\kappa}_L-\mathbf{q}).\mathbf{r}-(\omega_L-\omega_c)t)+cos((\boldsymbol{\kappa}_L+\mathbf{q}).\mathbf{r}-(\omega_L+\omega_c)t)]$$

Il correspond à l'émission de radiations décalées de $\pm\omega_c$, correspondant chacune au processus Stokes et anti-Stokes.

### 2.5.3 Grandeurs caractéristiques des phonons

L'intensité Raman est reliée à la transformée de Fourier de la polarisation induite, $\mathbf{P}_{induite}(\mathbf{q},\omega)$. Dans son calcul, nous considérons uniquement les phonons optiques en centre de zone, vu que $\mathbf{q}$ est négligeable devant l'extension de la zone de Brillouin ($q \to 0$), et nous nous limitons au processus Stokes. L'intensité Raman d'une excitation phononique est alors une fonction delta de Dirac centrée sur la fréquence $\omega_c$.

Notant que cette divergence mathématique n'est pas physique, un terme $\gamma$ est introduit comme facteur d'amortissement pour prendre en compte les mécanismes d'élargissement du phonon, dû à son temps de vie fini. L'intensité diffusée pour un phonon a alors une allure Lorentzienne :

$$I(\omega) \propto \frac{\gamma/2}{(\omega-\omega_c)^2+(\gamma/2)^2}$$

où $\omega_c$ est la fréquence du phonon et $\gamma$ sa largeur à mi-hauteur (Fig.2.12). Cette allure, à priori symétrique, est générale et robuste pour tous les phonons. Cependant, elle peut être affectée par le couplage électron-phonon, qui peut déformer l'allure Lorentzienne et la rendre asymétrique. Le couplage phonon-phonon introduit des effets anharmoniques qui

| Phase tétragonale $I4/mmm$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | $B_{2g}$ | $B_{1g}$ | $E_g$ | $E_g$ |
| $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & 0 \\ -f & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |
| Phase Orthorhombique $Fmmm$ | | | | |
| $A_g$ | | $B_{1g}$ | $B_{2g}$ | $B_{3g}$ |
| $\begin{pmatrix} a' & 0 & 0 \\ 0 & b' & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$ | | $\begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & g \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & h & 0 \end{pmatrix}$ |

TABLE 2.2 – Représentations irréductibles du tenseur Raman avec les axes (x,y) suivant les liaisons Fe-As dans la structure tétragonale ($I4/mmm$) et suivant les liaisons Fe-Fe dans la structure orthorhombique ($Fmmm$).

se manifestent dans la dépendance en température de la fréquence et de la largueur du phonon. Le couplage spin-phonon peut aussi intervenir dans les matériaux magnétiques et renormaliser la fréquence du phonon.

### 2.5.4 Tenseur Raman et règles de sélection

La moyenne temporelle de la puissance du rayonnement diffusé sur une période de vibration permet d'exprimer l'énergie diffusée par unité de temps par unité d'angle solide et par intervalle d'énergie. Celle-ci est d'autre part reliée à la section efficace différentielle Raman. L'intensité Raman du rayonnement diffusé est alors reliée au tenseur de la susceptibilité diélectrique, dérivé par rapport aux déplacements atomiques du phonon excité, projeté par la polarisation des photons incidents $\mathbf{e}_L$ et diffusés $\mathbf{e}_D$ (Balkanski and Wallis, 1986).

$$I(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D) \propto \left| \mathbf{e}_D^* . \left( \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{u}} \right)_0 .d\mathbf{u}.\mathbf{e}_L \right|^2$$

De façon plus générale, l'intensité Raman peut s'écrire comme le module carré de la projection d'un tenseur Raman $\widetilde{\mathcal{R}}$ par la polarisation de la lumière incidente $\mathbf{e}_L$ et diffusée $\mathbf{e}_D$ :

$$I(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_D) \propto \left| \mathbf{e}_D^* . \widetilde{\mathcal{R}} . \mathbf{e}_L \right|^2$$

où $\widetilde{\mathcal{R}} = \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{u}}\right)_0 .d\mathbf{u}$ dans le cas des phonons. La théorie des groupes donne les représentations irréductibles du tenseur Raman $\widetilde{\mathcal{R}}$ suivant la structure du cristal. Nous les donnons pour les modes de phonons des composés de la famille 122 (Tab.2.2). Ainsi, pour les configurations de polarisations de la lumière où la projection du tenseur Raman ne s'annule pas, le phonon optique est actif. Ceci donne des règles de sélection pour identifier la symétrie des phonons et les vibrations atomiques associées.

Par exemple, dans la phase tétragonale, l'intensité du phonon de symétrie $B_{1g}$ est non nulle pour des polarisations incidente et diffusée parallèles le long des liaisons Fe-As et est proportionnelle à $|e|^2$, où $e$ est l'élément de matrice de ce tenseur Raman.

$$I(B_{1g}) \propto \left|\mathbf{e}_D^*.\widetilde{\mathcal{R}}(B_{1g}).\mathbf{e}_L\right|^2 = \left|(1 \;\; 0 \;\; 0).\begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\right|^2 = e^2$$

# Chapitre 3

# Aspects expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les aspects expérimentaux des travaux effectués durant cette thèse. Nous commençons par introduire l'élément clé de tout travail en physique du solide : l'échantillon, dont la qualité est décisive. Il s'agit ensuite de décrire le dispositif expérimental permettant de focaliser la lumière du laser sur l'échantillon et de mesurer la lumière diffusée inélastiquement.

## 3.1 Echantillons de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$

### 3.1.1 Synthèse des échantillons

Les composés supraconducteurs à base de fer que nous avons choisi d'étudier sont les composés Ba-122 dopés cobalt, car leur synthèse donne des cristaux de bonne qualité en terme d'homogénéité et de stabilité et de taille raisonnable ($\approx 2mm^2$). Leur température critique est assez élevée ($T_c^{max} = 24.7K$) pour pouvoir travailler avec des systèmes cryogéniques classiques. Ils sont à base de couches fer-arsenic, qui sont le siège des propriétés de transport du système, et de couches de barium (Fig.3.1a). Le dopage du composé parent $BaFe_2As_2$ se fait par la substitution d'atomes de cobalt sur des atomes de fer, directement dans les couches dominant les propriétés électroniques au niveau de Fermi.

Les échantillons de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ sont synthétisés par D. Colson au SPEC de Saclay [1] par une méthode d'auto-flux. C'est une méthode de croissance où les éléments chimiques du composé désiré sont dissous dans un solvant appelé flux, ici un flux de FeAs, qui n'introduit pas de nouvel élément chimique. D'autres méthodes utilisent un flux d'étain Sn, mais obtiennent des échantillons de moins bonne qualité (Sun et al., 2011). Les réactifs de départ Ba, FeAs et CoAs de haute pureté sont mélangés avec un ratio molaire 1 : (4-x) : x, chargés dans des creusets d'alumine, de faible réactivité avec les réactifs employés. Ceux-ci sont ensuite scellés dans des tubes de quartz sous vide. Le mélange est typiquement porté à 1180°C pendant 4 heures. Puis, il est lentement refroidi à 1000°C à 5°C/heure puis à température ambiante à 200°C/heure, ce qui induit la cristallisation. La

1. D. Colson et A. Forget, CEA Saclay, IRAMIS, Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC CNRS URA 2464), F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

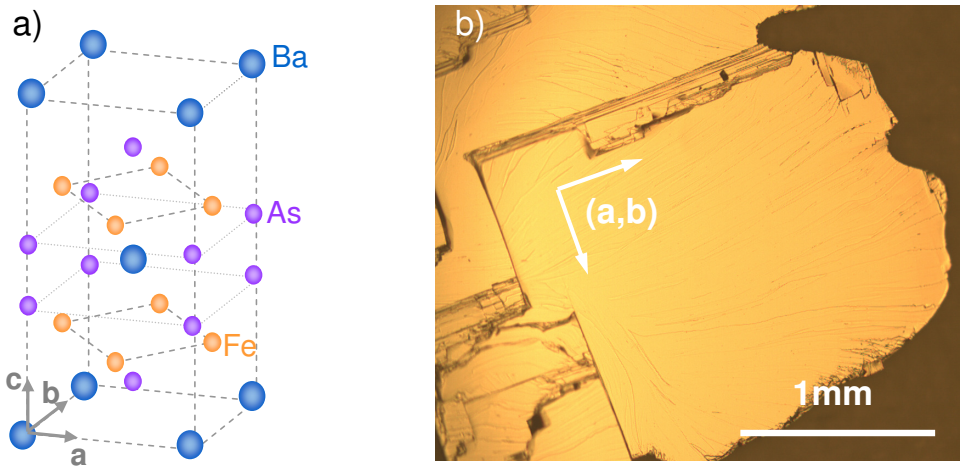



FIGURE 3.1 – a) Structure cristalline du composé $BaFe_2As_2$. b) Photo d'un monocristal de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (x = 0.06) prise à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra.

toxicité des éléments chimiques utilisés, comme l'arsenic, impose de sérieuses précautions, comme de travailler en boîte à gants.

Cette méthode permet d'obtenir des échantillons monocristallins (constitués d'un seul et unique cristal). Les monocristaux peuvent être extraits mécaniquement du flux solide. Ce sont typiquement des carrés de 1 à 3 mm de large et de 0.2mm d'épaisseur. La face cristalline de croissance est le plan fer-arsenic (a,b). La structure en feuillet est clairement visible sur la figure 3.1b. Le bord de ces feuillets correspond aux liaisons fer-arsenic, ce qui permet d'orienter facilement le cristal. Ces monocristaux sont maclés dans la phase orthorhombique, c'est-à-dire qu'ils sont composés de micro-domaines orientés à 90° les uns des autres. Dans un micro-domaine, la distorsion orthorhombique déforme les plans carré d'atomes de fer dans la même direction. Pour distinguer les axes $a$ et $b$ de la maille orthorhombique, il faudrait démacler les cristaux, par l'application d'une légère pression uniaxiale par exemple.

### 3.1.2 Caractérisation des échantillons

Chaque synthèse donne un lot d'échantillons homogènes de dopage donné, qui peut dépendre fortement du détail de la synthèse. Les analyses chimiques sont faites avec une sonde électronique (Camebax 50), sur plusieurs cristaux pour chaque dopage, rapportant le taux en cobalt avec une précision absolue de 0.5% (Rullier-Albenque et al., 2009). Nous avons travaillé sur des échantillons issus de onze lots différents, associés à onze dopages différents (Fig.3.2a). Les dopages choisis couvrent le diagramme de phase du côté sous-dopé, peu du côté sur-dopé et de façon resserrée autour du dopage optimal (x = 0.065). Nous précisons bien que faire varier le dopage oblige à travailler sur des échantillons différents, issus de synthèse distinctes. Les mêmes lots d'échantillons ont aussi été étudiés par d'autres techniques expérimentales : mesures de résistivité et d'effet Hall (Rullier-Albenque et al., 2009), mesures de RMN (Laplace et al., 2009), mesures de spectroscopie Mössbauer (Bonville et al., 2010), mesures d'ARPES (Brouet et al., 2009, Brouet et al.,

a)

| lot | x | Tc |
|---|---|---|
| C2 | 0 | 0 |
| C6Co | 0,02 | 0 |
| C5Co | 0,03 | 2 |
| C12Co | 0,04 | 6 |
| C4Co | 0,045 | 12 |
| C32Co | 0,055 | 20,5 |
| C3Co | 0,06 | 22 |
| C27Co | 0,065 | 24,7 |
| C13Co | 0,07 | 24 |
| C28Co | 0,075 | 23,5 |
| C25Co | 0,1 | 20 |

b)

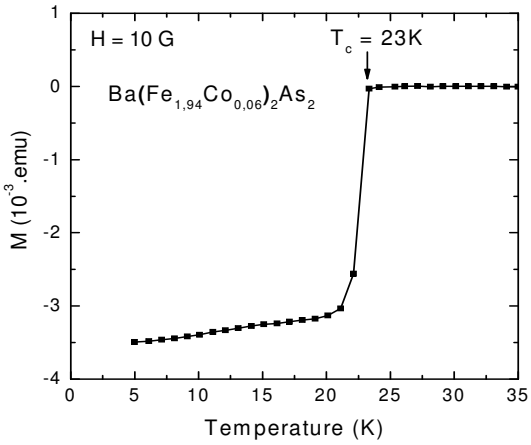



FIGURE 3.2 – a) Tableau montrant la dénomination des lots d'échantillons mesurés, leur taux en cobalt et leur température critique supraconductrice. b) Courbe d'aimantation en fonction de la température dans un champ magnétique de 10 Gauss pour le composé $Ba(Fe_{1.94}Co_{0.06})_2As_2$ (1 emu = $10^{-3}$ A.m$^2$). La flèche indique la transition supraconductrice à $T_c \sim 23$K.

2011, Fuglsang Jensen et al., 2011). Nous pourrons ainsi associer quantitativement à ces résultats les nôtres, les valeurs de dopage et la qualité des échantillons étant les mêmes.

La température critique des échantillons supraconducteurs est mesurée par des mesures de transport (Rullier-Albenque et al., 2009) et au SQUID [2]. Ce dernier est un magnétomètre ultra-sensible qui permet de mesurer l'aimantation du cristal en fonction de la température dans un champ magnétique statique. Pour effectuer les mesures, l'échantillon est refroidi sans champ magnétique (zero field cooling) et réchauffé dans un champ statique faible de 10 Gauss (1 Gauss = $10^{-4}$T). La courbe d'aimantation en fonction de la température ainsi obtenue montre une transition supraconductrice étroite et bien définie (Fig.3.2b). Le système passe d'un état diamagnétique sous $T_c$ à paramagnétique à haute température, d'où le saut de susceptibilité magnétique, qui passe de non nulle et négative à quasi-nulle et positive.

### 3.1.3 Préparation des échantillons

Pour réussir à mesurer un signal de diffusion inélastique de la lumière à des énergies très proches de celle de la lumière incidente, une condition indispensable est d'avoir de belles surfaces d'échantillons. En effet, les cristaux de Ba-122 dopés cobalt peuvent avoir des surfaces brutes d'élaboration abîmées [3] (Fig.3.3). L'intensité Raman mesurée dépend alors fortement de la position du spot laser sur l'échantillon. Les défauts engendrent

2. nous remercions Philippe Monod de nous avoir accueilli à l'ESPCI pour faire des mesures de $T_c$ au SQUID.

3. pour éviter la dégradation des échantillons à cause de l'humidité de l'air, ils sont conservés dans un dessicateur.

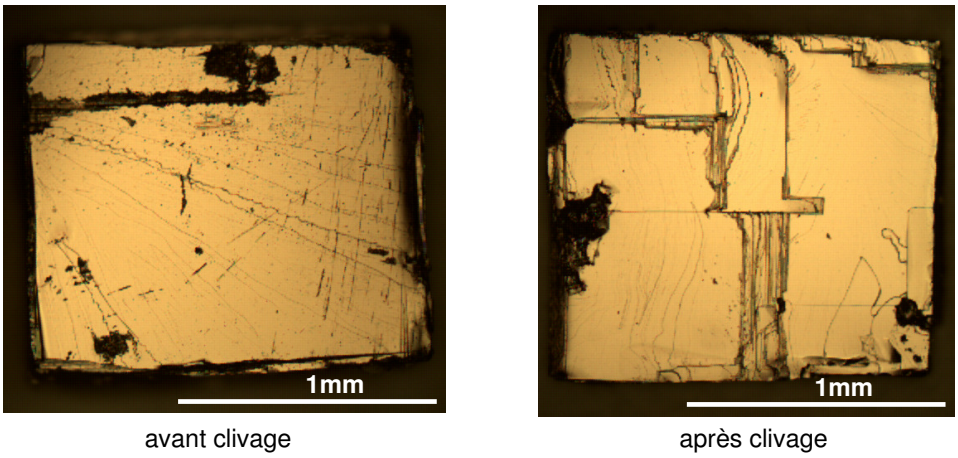



FIGURE 3.3 – Photos d'un cristal de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (x = 0.06), prises à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra, avant et après clivage.

beaucoup de diffusion élastique et le pic Rayleigh est large, ce qui nous empêche d'observer le comportement de la réponse Raman à basse fréquence ($\omega < 30$ cm$^{-1}$). Il apparaît aussi parfois un continuum de type luminescence, provenant probablement d'impuretés de surface et pouvant masquer la réponse Raman électronique de notre système. Il faut donc s'affranchir de ces effets et travailler sur des surfaces propres.

Pour cela, nous avons clivé tous les échantillons sur lesquels nous avons travaillé. En effet, grâce à leur structure en couches, il est possible de les cliver, c'est-à-dire de les fendre dans le sens naturel des couches. La technique consistant à effeuiller le cristal avec du scotch s'est avérée infructueuse, les feuillets étant apparemment trop couplés. Nous avons donc utilisé une lame de rasoir fine, que l'on vient insérer entre les feuillets pour les séparer. Ceci est d'autant plus difficile que le cristal est fin. Le résultat est probant, comme le souligne la figure 3.3 et l'amélioration de la qualité des surfaces est nette. Les échantillons sont ensuite collés avec de la laque d'argent sur un porte-échantillon en cuivre, tout deux de très bons conducteurs thermiques. Ce doigt froid est alors placé sous vide dans un cryostat.

## 3.2 Conditionnement des échantillons : cryogénie

Pour explorer le diagramme de phase du Ba-122 dopé cobalt en dopage, nous avons vu que nous utilisons plusieurs échantillons de teneur en cobalt différente. Pour l'explorer en température, nous utilisons un cryostat qui permet de faire varier la température de la température ambiante jusqu'à descendre à des températures cryogéniques. Nous avons utilisé deux types de cryostat durant cette thèse : un premier à hélium liquide qui descend jusqu'à 2.7K, typiquement pour étudier la transition supraconductrice, et un deuxième qui fonctionne avec un circuit fermé de refroidissement ne nécessitant pas l'utilisation de liquides cryogéniques, qui descend jusqu'à 8K, typiquement pour étudier la transition

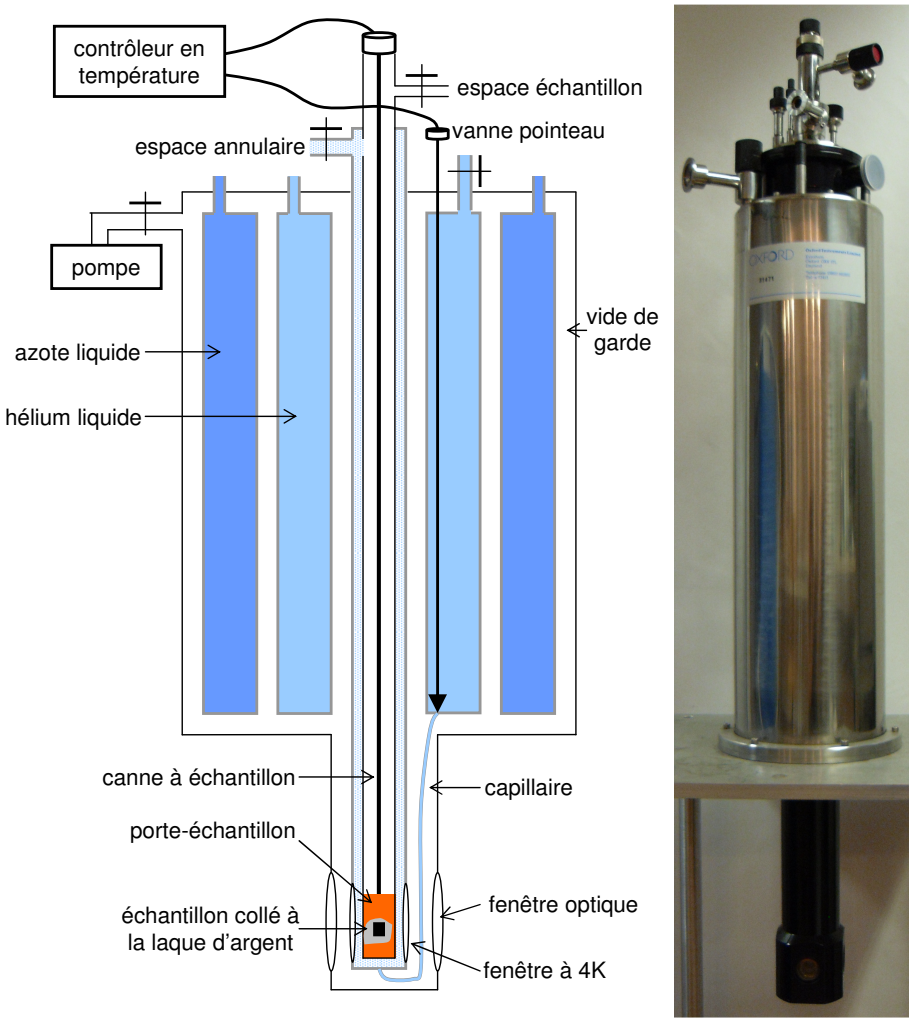



FIGURE 3.4 – Schéma et photo du cryostat Oxford utilisé au cours de cette thèse.

magnéto-structurale. Ce dernier est plus économique[4] et beaucoup plus pratique d'utilisation, même si sa température de base est plus élevée que pour le premier cryostat.

### 3.2.1 Cryostat à liquide cryogénique

Nous commençons par décrire le cryostat à hélium liquide. Il est produit par la société Oxford Instruments et nous nous référons à ce cryostat en le nommant le cryostat Oxford (Fig.3.4). Il est composé de plusieurs compartiments : le réservoir d'azote liquide, le réservoir d'hélium liquide, l'espace échantillon et l'espace annulaire. L'espace annulaire est relié au réservoir d'hélium par un capillaire dont l'ouverture est contrôlé par une vanne pointeau. L'ensemble est découplé de l'environnement thermique de la pièce par le vide de garde, pompé par une pompe primaire associée à une pompe turbo. Le vide est de l'ordre de $1.10^{-5}$mbar jusqu'à $5.10^{-7}$mbar après cryopompage. Avant de commencer la

4. une bouteille d'hélium liquide de 100 litres achetée chez Meissner revient à 600 euros...

mise à froid du cryostat, il est donc nécessairement pompé. Pendant les expériences, il peut être pompé en continu ou par intervalle d'une semaine (temps au bout duquel l'isolation thermique devient nettement moins bonne). La mise à froid du crysotat nécessite de bien purger les différents compartiments du cryostat et de remplir la garde d'azote (pour une première thermalisation) et le réservoir d'hélium.

Le refroidissement de l'échantillon dans ce cryostat est assuré par de l'hélium liquide amené du fond du réservoir d'hélium à l'espace annulaire par le capillaire. Plus précisément, le flux d'hélium liquide, contrôlé par l'ouverture de la vanne pointeau, en s'évaporant dans l'espace annulaire, refroidit le porte-échantillon par l'intermédiaire du gaz d'échange situé dans l'espace échantillon (de l'hélium à faible pression, environ 100mbar). Le contrôle de la température se fait grâce à deux capteurs de température (diodes de silicium), un au niveau de la vanne pointeau associé à une résistance chauffante et un au niveau du porte-échantillon. Aussi, dans ce cryostat, l'espace échantillon est découplé de l'espace annulaire, ce qui laisse la possibilité de changer l'échantillon à froid. Nous notons que, pour les mesures optiques, le cryostat a des fenêtres optiques en quartz à l'interface avec l'extérieur et des fenêtres à 4K, aussi en quartz.

### 3.2.2 Cryostat en cycle fermé

Le second cryostat que nous avons utilisé est basé sur une circulation fermée d'hélium gazeux qui subit des cycles thermodynamiques de refroidissement. Il est produit par Advanced Research System (ARS), et nous nous référons à ce cryostat en le nommant le cryostat ARS (Fig.3.5). Le circuit fermé d'hélium gazeux est composé d'un compresseur, qui injecte de l'hélium ultra-pur à haute pression (20 bar) dans la tête froide et le récupère à basse pression, et de la tête froide, dans laquelle se déroule le cycle de réfrigération de Gifford-McMahon [5] qui refroidit ce gaz à 4K. La tête froide et ses systèmes de piston sont alimentés via un convertisseur de fréquence par le compresseur, lui même branché sur le secteur. Le compresseur, qui assure la pressurisation du gaz, est refroidi par un circuit d'eau froide.

Tout le corps de la tête froide (partie grise du schéma de la figure 3.5) est ainsi refroidi jusqu'à la température de base d'environ 6K. Mais le cycle de refroidissement dans la tête du cryostat induit de fortes vibrations. Il faut alors découpler la partie où se situe l'échantillon de la tête pour limiter les vibrations au niveau de l'échantillon. La tête du cryostat est alors placée sur des amortisseurs, reposant sur le corps du cryostat. Une interface d'échange thermique est mise en place pour assurer la thermalisation de l'échantillon sans contact mécanique. C'est un espace intermédiaire en contact à la fois avec la tête froide et avec le porte-échantillon (échangeur), rempli d'une faible surpression d'hélium gazeux qui sert de gaz d'échange (partie bleue du schéma de la figure 3.5) [6]. Le

5. ce cycle thermodynamique utilise le compresseur comme un réservoir d'hélium à la pression $P_1$ constante et une évacuation d'hélium à pression $P_2$ inférieure et une enceinte de volume V rendu variable grâce à un piston. Il est constitué de successions d'étapes où la pression varie à volume constant, ou le volume varie à pression constante. Le bilan thermodynamique aboutit au refroidissement du gaz d'hélium. L'itération de ce cycle permet de descendre jusqu'à basse température.

6. cet espace est purgé avant démarrage du cryostat, et ensuite la pression d'hélium gazeux est maintenue à 60 mbar de surpression mais il n'y a pas de circulation continue de gaz.

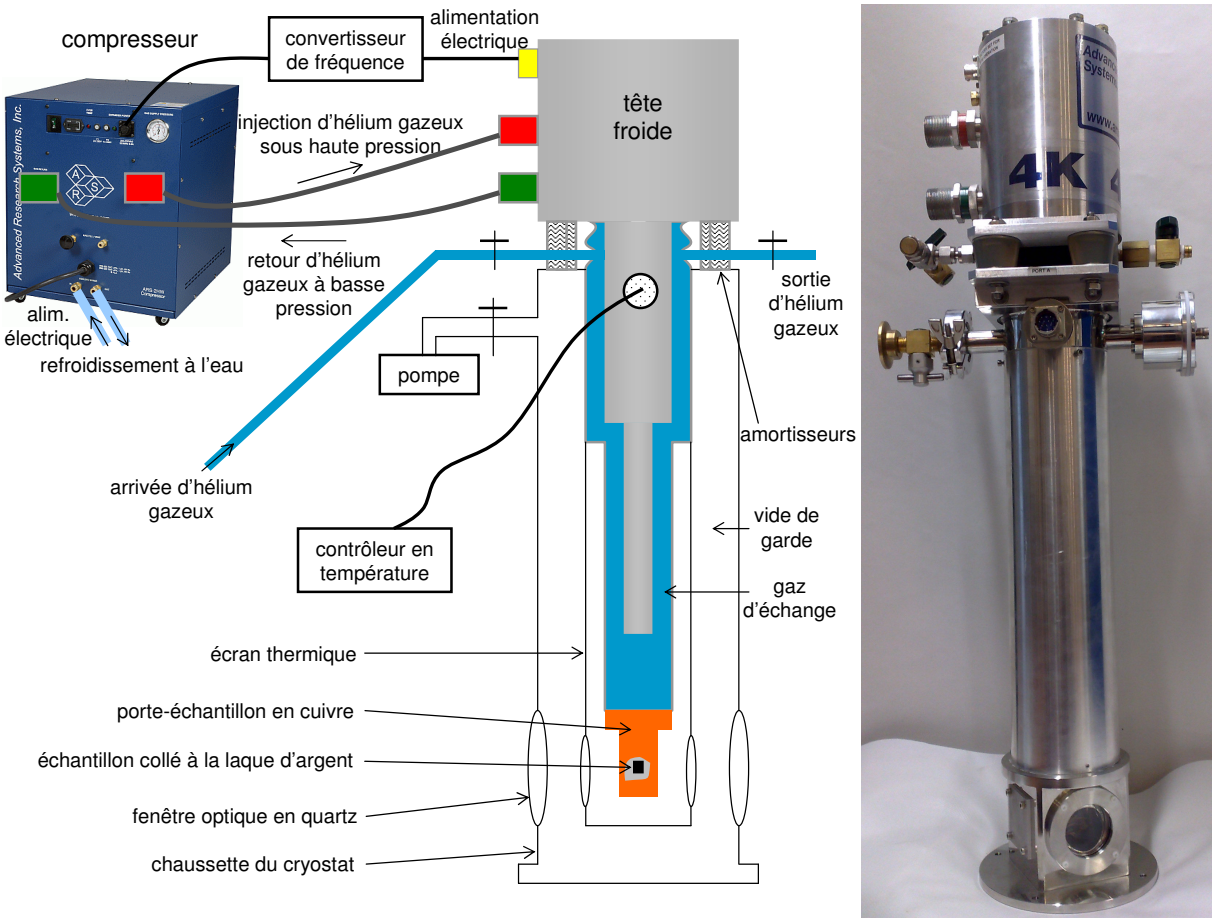



FIGURE 3.5 – Schéma et photo du cryostat ARS utilisé au cours de cette thèse.

gaz d'échange se refroidit alors au contact de la tête froide et refroidit l'échantillon jusqu'à 8K. Cet ensemble est découplé du bain thermique de la pièce par le vide de garde. De plus, nous disposons un écran thermique pour limiter les radiations de la chaussette du cryostat. Le contrôle de la température se fait grâce à deux sondes (diodes de silicium), une placée au niveau de l'échangeur associée à une résistance chauffante, et une placée sur le porte-échantillon. Nous notons que le cryostat présente des fenêtres en quartz, pour l'accès optique.

## 3.3 Dispositif optique expérimental

Une expérience de diffusion Raman consiste à illuminer un échantillon avec une source monochromatique et analyser la lumière diffusée inélastiquement. Nous allons maintenant voir le dispositif optique permettant de focaliser le faisceau laser sur l'échantillon, placé dans le cryostat, et de collecter la lumière diffusée, puis le dispositif permettant de décomposer spectralement et de mesurer la lumière diffusée.

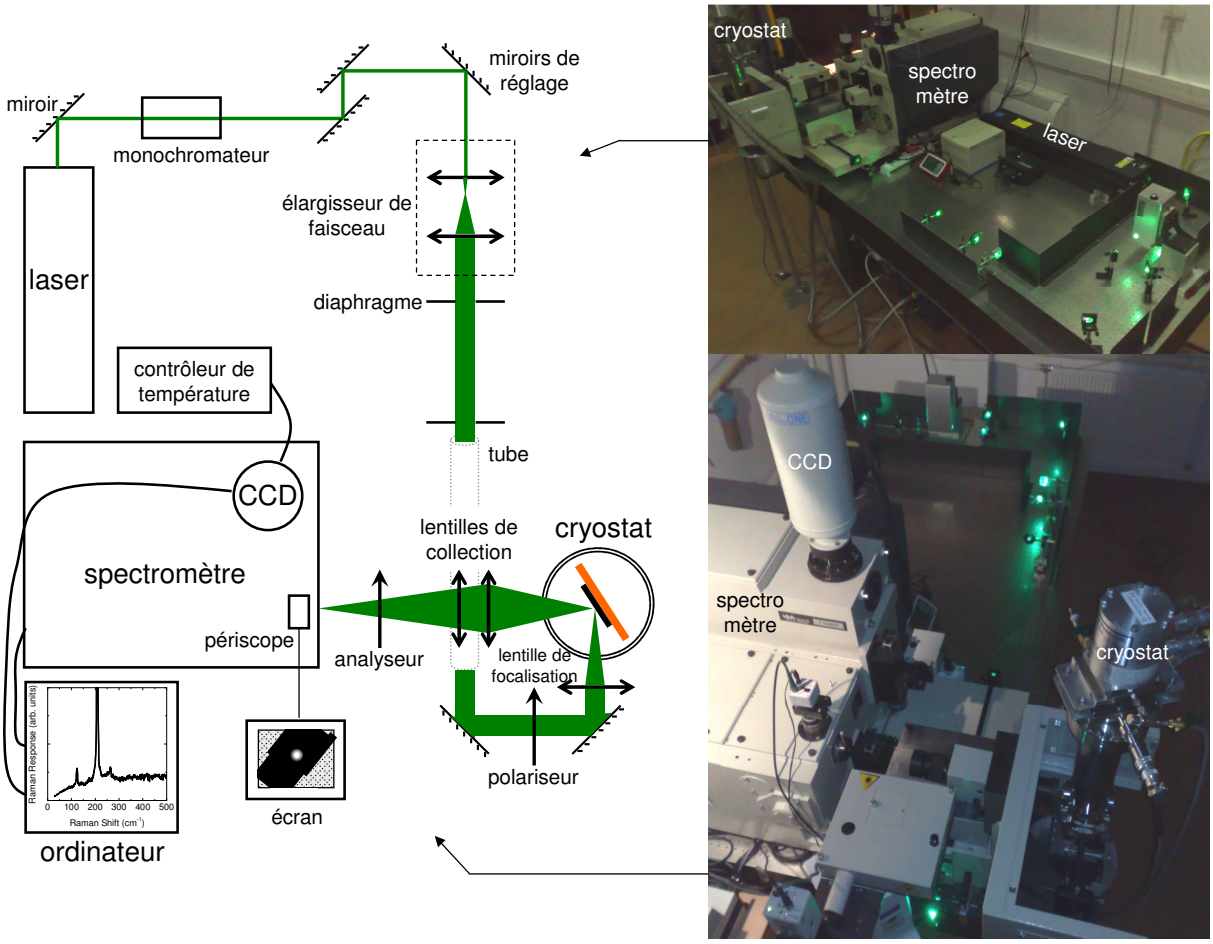



FIGURE 3.6 – Schéma et photos du dispositif expérimental mis en place pour faire des expériences de diffusion Raman.

### 3.3.1 Chemin optique de la lumière incidente et diffusée

#### Du laser à l'échantillon...

Nous décrivons le chemin optique parcouru par la lumière incidente du laser jusqu'à l'échantillon et par la lumière diffusée de l'échantillon jusqu'à l'entrée du spectromètre. Le parcours optique est représenté schématiquement sur la figure 3.6. Au départ, la source lumineuse est un laser Argon-Krypton, présentant plusieurs raies dans le visible. Nous utilisons principalement la raie verte à $\lambda = 514.52$ nm $= 2.4$ eV, car le spectromètre et la caméra CCD ont un meilleur rendement autour de cette longueur d'onde. La puissance du laser, mesurée grâce à un puissancemètre en mW, est optimisée tout le long du chemin optique et sa valeur est prise devant la fenêtre du cryostat. Le faisceau laser, polarisé rectilignement, est filtré spectralement par un monochromateur à prismes. Les raies plasma parasites sont ainsi éliminées. A la sortie du jeu de prismes, le faisceau est polarisé elliptiquement.

L'ensemble optique suivant permet d'obtenir un faisceau parallèle élargi. Le diamètre

du faisceau laser, typiquement de 3 mm, est élevé à 6 mm. Le dispositif est un télescope composé de deux lentilles confocales, de distances focales 4 et 8 cm. Les miroirs de réglages qui l'accompagnent servent à diriger le faisceau à l'intérieur d'un tube attenant au spectromètre. Les diaphragmes, eux, servent de repère pour l'alignement de ces miroirs. L'élargissement du faisceau permet par la suite une meilleure focalisation sur l'échantillon [7], d'où un spot laser plus petit sur la surface de l'échantillon (de l'ordre de 100 $\mu$m). La lentille de focalisation a une distance focale de 10 cm. Sur le chemin optique précédant le cryostat, nous disposons un polariseur qui fixe la polarisation de la lumière incidente.

Le faisceau incident illumine ainsi une partie de la surface de l'échantillon, qui est placé dans le cryostat. Plutôt que de déplacer le faisceau laser pour l'amener sur la zone désirée, c'est le cryostat qui est monté sur des platines de déplacement selon les trois directions de l'espace et qui est déplacé de façon à amener l'échantillon sur le trajet du faisceau monochromatique. Aussi, l'échantillon est orienté approximativement à l'incidence de pseudo-Brewster (environ 60°) par rapport au rayon incident de façon à maximiser la pénétration du champ électromagnétique dans le cristal.

#### ...de l'échantillon au spectromètre

La lumière diffusée par l'échantillon à la fois élastiquement et par des processus Raman est collectée par un objectif composé de deux lentilles achromatiques de focales 6 cm pour le cryostat Oxford (8 cm pour le cryostat ARS) et 26 cm, à 90° par rapport au faisceau incident. La lumière diffusée est ainsi focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre. L'angle solide de détection est limité par la taille de la fenêtre du cryostat ($\Omega \sim 0.6$ sr). Nous disposons un analyseur devant la fente du spectromètre qui polarise la lumière diffusée. L'association du polariseur avant l'échantillon et de l'analyseur après détermine la symétrie Raman sondée, pour une orientation d'échantillon donnée. De plus, la réponse du spectromètre étant maximale pour une polarisation de la lumière verticale, une lame à retard $\lambda/2$ est ajoutée lorsque l'analyseur polarise la lumière diffusée horizontalement.

Derrière la fente d'entrée du spectromètre se trouve un périscope, équipé d'une caméra reliée à un écran de contrôle. On y voit alors l'image de l'échantillon éclairé par le spot laser. Ceci permet un contrôle des réglages et renseigne sur l'endroit où le faisceau vient taper sur l'échantillon. En effet, le spot devient très brillant sur un défaut qui diffuse beaucoup élastiquement contrairement aux zones présentant une belle surface sur laquelle le spot s'éteint quasiment.

### 3.3.2 Analyse spectrale de la lumière diffusée

La lumière collectée focalisée sur l'entrée du spectromètre contient aussi bien des photons issus de la diffusion Rayleigh que de la diffusion Raman. Le rôle du spectromètre est alors de supprimer la diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique) et de séparer spatialement les différentes composantes spectrales de la lumière diffusée sur le détecteur. Tout l'enjeu est de mesurer un signal de diffusion inélastique faible en s'approchant le plus possible

7. le diamètre du faisceau focalisé, i.e la taille du spot laser sur l'échantillon, est inversement proportionnel au diamètre du faisceau incident.

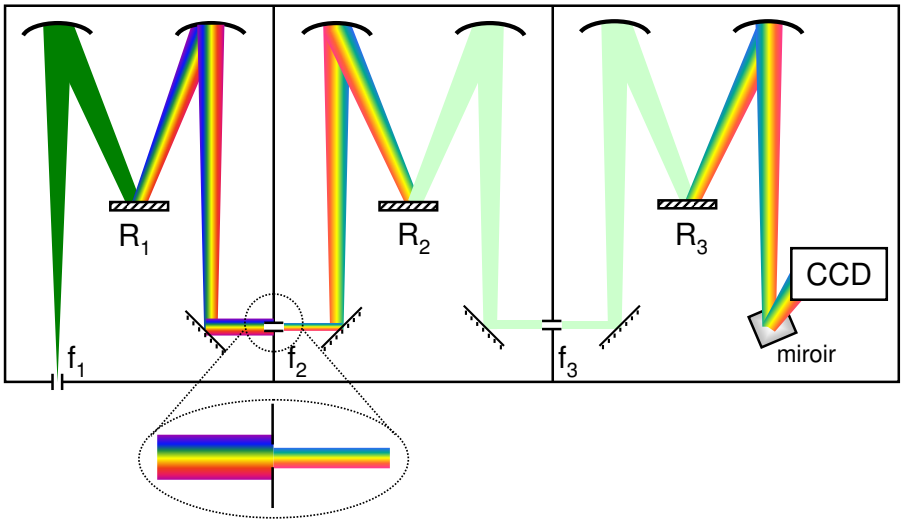



FIGURE 3.7 – Schéma du spectromètre utilisé en mode triple soustractif (R = réseau blazé, f = fente).

de la raie élastique pour avoir accès aux processus Raman à basse énergie. Ceci implique de travailler avec un spectromètre optique permettant une réjection maximale de la raie Rayleigh, $10^6$ à $10^{10}$ fois plus intense que la diffusion inélastique. Nous avons utilisé un spectomètre Jobin-Yvon T64000, triple monochromateur utilisé exclusivement en mode triple soustractif.

Le spectromètre est constitué de trois étages : les deux premiers constituent le prémonochromateur et le troisième est l'étage spectromètre (Fig.3.7). Chaque étage possède un réseau holographique, $R_1$, $R_2$ et $R_3$, de 1800 traits/mm blazés à 500 nm, avec la possibilité de commuter vers un réseau 600 traits/mm pour $R_3$. Ils sont associés à des miroirs sphériques concaves (de focale 64 cm), permettant de collecter la lumière.

Le rôle du prémonochromateur est double. Il permet de choisir la plage spectrale analysée, i.e la gamme de longueur d'onde qui arrive sur le détecteur, et d'éliminer la diffusion élastique correspondant à la fréquence du laser. Pour cela, le faisceau diffusé par l'échantillon, pénètrant dans le premier étage du spectromètre par la fente $f_1$, est dispersé par le réseau $R_1$ et amené dans la fente $f_2$. La déviation de la lumière par le réseau dépend de sa longueur d'onde, les grandes longueurs d'onde étant plus déviées. Les différentes composantes spectrales du faisceau diffusé sont ainsi séparées spatialement. En arrivant sur la fente $f_2$, ces composantes sont sélectionnées par l'ouverture de la fente (zoom dans la figure 3.7). Plus la fente est ouverte, plus la gamme de fréquence sélectionnée est grande, typiquement pour $f_2 = 5$ cm, la gamme spectrale s'étend sur 1100 $cm^{-1}$ pour la raie laser à $\lambda = 514.52$ nm. L'orientation du réseau, elle, permet de régler le centrage de la gamme spectrale. L'idée est de l'orienter de manière à couper au plus proche la raie élastique (de la faire taper juste sur le bord de la fente...). Dans le second étage, le réseau $R_2$ permet de recomposer le faisceau. La composition spectrale du faisceau arrivant sur la fente $f_3$ correspond alors au faisceau qui est entré dans le spectromètre, filtré de la raie élastique et plus basses fréquences, et des hautes fréquences. La taille de la fente

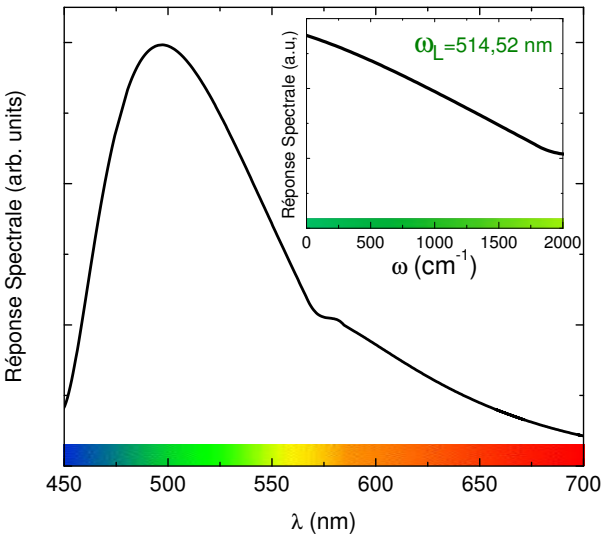



FIGURE 3.8 – Réponse spectrale de l'ensemble du spectromètre et du détecteur dans le visible. L'encart représente cette même réponse spectrale en échelle spectroscopique repérée par rapport à la longueur d'onde laser à 514.52 nm.

$f_3$ détermine la résolution spectrale du dispositif, au même titre que la fente $f_1$. Elles sont prises d'ouverture égale de 200 à 300 $\mu$m, ce qui donne des résolutions respectives d'environ 2 à 3 cm$^{-1}$ pour le réseau 1800 traits/mm, et des résolutions trois fois plus grandes pour le réseau 600 traits/mm.

Le dernier étage du spectromètre disperse le faisceau grâce au réseau $R_3$ et l'envoie sur le détecteur par l'intermédiaire d'un miroir. Le détecteur multicanal est une caméra CCD (Charge-Coupled Device, ou dispositif à transfert de charge), avec une matrice de 2048×512 pixels, de pixels de 13 $\mu$m de côté. Sa température de fonctionnement optimal, pour avoir un bruit thermique négligeable, est 140 K. La caméra CCD est refroidie à l'azote liquide et couplée à un régulateur de température (Fig.3.6). Elle possède un excellent rendement quantique dans le visible (proche de 95% à 500 nm). Cependant, le signal mesuré reste extrêment faible (moins de 1 coup par seconde). En jouant sur le 'binning' de la CCD, nous pouvons moyenner le signal sur plusieurs pixels adjacents, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de coups par seconde mesuré et d'améliorer le rapport signal sur bruit, mais ceci diminue aussi le nombre de points de mesure. Ce détecteur, ainsi que le spectromètre, sont reliés à un ordinateur permettant de piloter les paramètres instrumentaux et d'enregistrer les mesures (Fig.3.6).

Le rendement des réseaux et de la caméra CCD dépend fortement de la longueur d'onde de la lumière traitée. Il est optimal dans le visible et même maximale à 500 nm. L'intensité Raman mesurée par ce dispositif inclut donc la réponse spectrale de l'ensemble du système de détection. Les mesures doivent être corrigées de cette réponse spectrale pour s'affranchir des paramètres expérimentaux et revenir à la physique du cristal sondé. La réponse spectrale du système de détection a été établie en éclairant le dispositif avec une lampe blanche (un filament de tungstène chauffé à 1767°C), puis corrigée par le pouvoir émissif de la source, assimilé à l'émission d'un corps noir (Fig.3.8). Nous l'avons

représentée dans l'encart de la figure 3.8 en échelle spectroscopique ($cm^{-1}$) repérée par rapport à la fréquence laser incidente ($\omega = \omega_L - \omega_D$ avec $\omega_L = 514.52$ nm $= 19\ 436$ $cm^{-1}$). Nous notons que cette méthode ne donne pas la réponse absolue du spectromètre mais seulement une réponse relative. Tous les spectres corrigés sont alors représentés en unités arbitraires.

## 3.4 Acquisition et traitement des données

Nous avons essayé de reproduire sensiblement les mêmes conditions expérimentales pour chaque série de mesure. Cependant, il est nécessaire de se rendre compte de l'impact des paramètres expérimentaux pour s'en affranchir et dégager la physique sous-jacente.

### 3.4.1 Plages spectrales utilisées

La plage spectrale accessible lors d'une acquisition est déterminée par le centrage du prémonochromateur et la largueur de la fente $f_2$. Durant cette thèse, nous avons travaillé essentiellement sur trois gammes d'énergie : une gamme intermédiaire rendant compte des phonons et des basses énergies allant de 20 à 600 $cm^{-1}$, une gamme à basse énergie typiquement pour l'étude du gap supraconducteur allant de 15 à 250 $cm^{-1}$, et une très large gamme typiquement pour l'étude du continuum électronique à travers la transition magnétique allant de 60 à 1600 $cm^{-1}$. Notre capacité à détecter le signal Raman à basse fréquence est permise par les performances du spectromètre et par la qualité de la surface des échantillons.

Pour les deux premières plages d'énergie, nous avons utilisé le réseau $R_3$ à 1800 traits/mm, et des fentes de 200 à 300$\mu$m, donnant une bonne résolution de l'ordre de 2 à 3 $cm^{-1}$. La troisième gamme d'énergie est étudiée avec le réseau $R_3$ à 600 traits/mm, qui disperse moins. Elle ne peut pas être recouverte en une seule plage, mais en juxtaposant quatre plages successives. Le recouvrement des plages dépend sensiblement de la focalisation et de l'alignement par rapport au spectromètre. Des fentes de 300$\mu$m donnent une mauvaise résolution (9 $cm^{-1}$) mais ceci n'est pas gênant pour l'étude du continuum électronique.

### 3.4.2 Stabilité et reproductibilité

Il est important de se rendre compte de l'impact du dispositif expérimental sur les mesures, en comparant déjà les résultats pour une même série de mesures. Lorsque les conditions de température et de puissance laser sont stables, l'allure des spectres est parfaitement reproductible. Pour une étude en température d'un échantillon donné, nous prenons garde à ne changer aucun paramètre ni réglage au cours des mesures (mis à part évidemment la température de l'échantillon...) de façon à obtenir des spectres totalement comparables. Seule la position du spot laser est réajustée pour éclairer toujours la même zone de l'échantillon. En effet, l'intensité du signal mesuré lors d'une expérience peut dépendre fortement de la position du spot sur l'échantillon, suivant la qualité de la surface sous le spot (présence de défaut ou non). Cette position varie avec la température, à cause

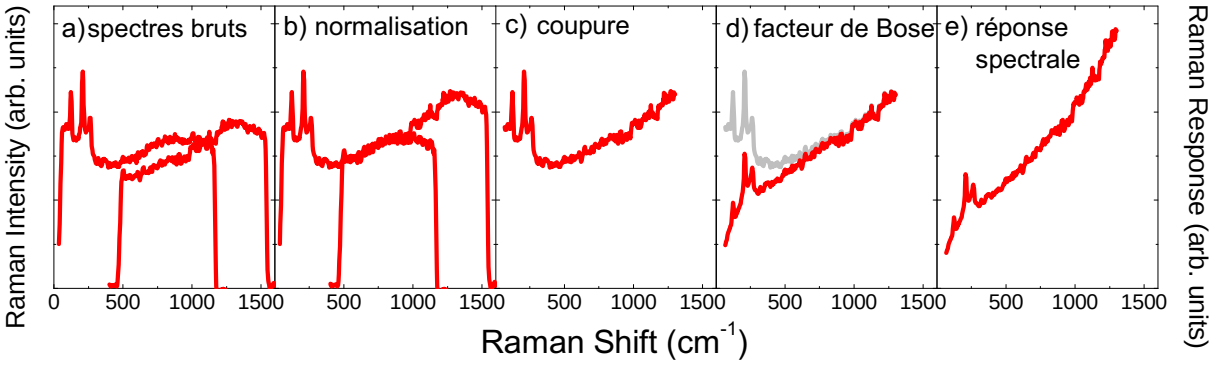



FIGURE 3.9 – Mesure à température ambiante (T = 293K) sur le composé $BaFe_2As_2$ en configuration $B_{2g}$. a) Spectres bruts b) normalisés de façon à avoir un bon recouvrement entre les plages c) coupés des bordures des plages d'acquisition d) corrigés du facteur de Bose (en gris l'intensité Raman, en rouge la réponse Raman) e) corrigés de la réponse spectrale du dispositif expérimental.

de la contraction du doigt froid en refroidissant le système. Les spectres se superposent de façon satisfaisante, mais malgré tout, des variations de l'ordre de 10 à 20% de l'intensité à haute énergie peuvent être observées. Ils sont attribuées le plus souvent à des dépôts sur la surface de l'échantillon à basse température. Les spectres peuvent être normalisés à haute fréquence, avec un coefficient de normalisation compris entre 0.9 et 1.1 (voire 0.8 et 1.2).

Nous pouvons aussi comparer deux séries de mesures de mêmes conditions expérimentales. Pour un dopage donné, les spectres d'échantillons du même lot ont tout à fait la même allure. C'est essentiellement la qualité de la surface qui peut avoir un certain impact sur le continuum et amener une composante extrinsèque. Celui-ci est alors plus ou moins intense (jusqu'à un facteur 2) et plus ou moins constant (parfois, le continuum présente une composante continue qui augmente linéairement en fréquence, probablement de type luminescence). Ceci est d'autant plus vrai que le signal Raman diffusé par ces échantillons est particulièrement faible (moins de 1 coup par seconde) et donc particulièrement sensible à la moindre variation. La comparaison quantitative du continuum électronique d'une série de mesure à une autre est délicate, mais tout ce qui concerne l'allure du continuum et son évolution en température est complétement reproductible. Ceci vaut aussi pour la comparaison des spectres en dopage. L'allure des spectres est tout à fait similaire et le continuum électronique reste du même ordre, mais toute comparaison quantitative des intensités reste incertaine.

### 3.4.3 Correction des spectres

Dans la figure 3.9, nous montrons le traitement de données systématique effectué lorsque l'on travaille sur la large gamme d'énergie nécessitant plusieurs plages d'acquisition. Nous pouvons remarquer que le bord de la gamme spectrale à haute énergie est atténué à cause des difficultés à régler une même focalisation pour une si large gamme spectrale. Les spectres bruts (Fig.3.9a) sont normalisés de façon à avoir le meilleur re-

couvrement entre les deux plages (Fig.3.9b). Les parties des spectres correspondant à la coupure des plages d'acquisition sont supprimées (Fig.3.9c). Les spectres sont ensuite corrigés du facteur de Bose, ce qui permet de convertir l'intensité Raman mesurée en réponse Raman (Fig.3.9d), et affecte essentiellement les spectres à basse énergie. Pour finir, les spectres sont corrigés de la réponse spectrale du dispositif expérimental (Fig.3.9e). En général, les spectres sur les autres plages d'acquisition utilisées, s'arrêtant à bien plus basse énergie, ne sont pas corrigés de la réponse spectrale dont l'effet est peu significatif. Les résultats peuvent être présentés corrigés du facteur de Bose ou non, mais sont toujours présentés en unité arbitraire.

### 3.4.4 Echauffement laser

Une autre correction concerne la température. Une des difficultés dans les expériences de diffusion Raman concerne l'échauffement local de l'échantillon dû au spot laser. Les signaux étant généralement très faibles, il faut augmenter la puissance du laser pour augmenter la quantité de photons diffusés et donc le nombre de coups mesurés. Mais ceci a pour conséquence d'élever localement la température de l'échantillon, qui peut fortement différer de celle annoncée par le capteur en contact avec le doigt froid. Il faut trouver une puissance laser intermédiaire pour avoir des temps d'acquisition pas trop longs sans avoir trop d'échauffement. Lorsque nous avons étudié la transition magnéto-structurale du Ba-122 dopé cobalt, nous avons utilisé typiquement une puissance laser de 12mW devant la fenêtre du cryostat, impliquant des temps d'acquisition de l'ordre de 30 minutes à 1 heure pour un spectre. Par contre, lorsque nous avons étudié la transition supraconductrice à beaucoup plus basse température, nous avons dû fortement baisser cette puissance à 2.5mW pour que l'échauffement reste largement inférieur à $T_c$. C'était d'ailleurs une des grandes difficultés de cette étude, nécessitant alors de longs temps d'acquisition pour diminuer le rapport signal sur bruit (jusqu'à 6 heures de spectres cumulés).

Pour avoir une estimation de l'échauffement laser, nous pouvons d'une part comparer l'intensité Raman Sokes et anti-Stokes, dont la relation est donnée par l'équation 2.3. Les mesures de diffusion Raman anti-Stokes, corrigées du facteur de Bose avec une température T à ajuster, sont superposées à celles Stokes corrigées de la même manière. Cette étude s'est révélée non conclusive du fait de la difficulté à superposer les continuum de chaque processus, possiblement liée à la présence d'une composante continue qui ne vient pas d'un processus Raman. Cependant, cette étude a pû être menée dans d'autres composés, en l'occurence des cuprates, mesurés avec le même dispositif expérimental et donne des échauffements laser de l'ordre de 1.6 Kelvins par milliwatts (Blanc, 2011).

D'autre part, nous nous sommes intéressés au décalage en fréquence du phonon du fer, de fréquence autour de 210 $cm^{-1}$ à température ambiante, en fonction de la température et de la puissance. La fréquence du phonon varie linéairement dans le régime des hautes températures, ce qui nous permet d'associer une variation de fréquence $\Delta f$ à une variation de température $\Delta T$ (Fig.3.10a). En supposant qu'elle varie aussi linéairement en puissance, nous avons estimé dans une large fourchette la variation de la fréquence pour une variation de puissance $\Delta P$ (Fig.3.10b). Par conséquent, connaissant le rapport entre $\Delta T \leftrightarrow \Delta f \leftrightarrow \Delta P$, nous remontons à une estimation de l'échauffement laser, qui est entre

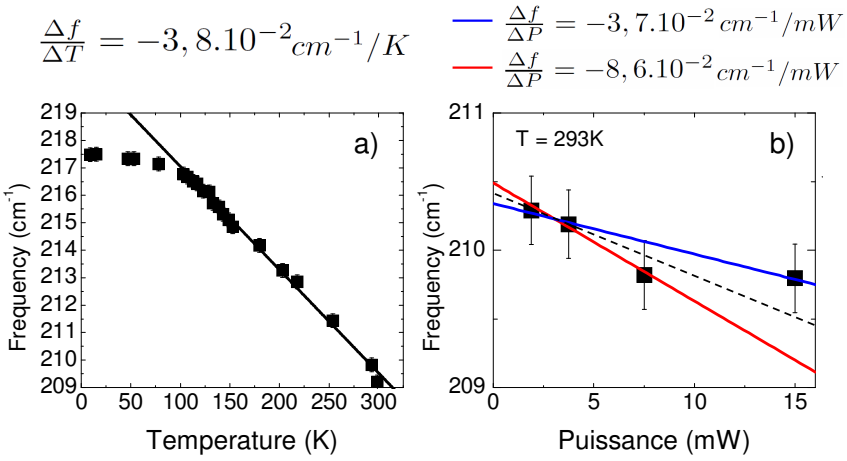



FIGURE 3.10 – a) Fréquence du phonon du fer en fonction de la température, avec un ajustement linéaire à haute température. b) Fréquence du phonon du fer en fonction de la puissance incidente du laser, mesurée devant la fenêtre du cryostat, avec deux ajustements linéaires extrêmes (traits pleins) et un intermédiaire (trait pointillé).

**1 et 2.3 Kelvins par milliwatts**. Nous étendons ce résultat aux basse températures en supposant que l'échauffement laser est le même à 300K et à 4K [8]. Nous avons donc par la suite pris les échauffements laser suivants :

$\boxed{\mathbf{\Delta T = 4K\ (\pm 2K)\ pour\ P = 2.5\ mW\ -\ \Delta T = 20K\ (\pm 8K)\ pour\ P = 12\ mW}}$.

Nous verrons que les mesures du gap supraconducteur en fonction de la température sont complétement cohérentes avec ces estimations. En effet, nous observons la disparition du gap à une température nominale, réhaussée de l'échauffement laser, égale à $T_c$. Toutes les températures données dans la suite de cette thèse tiennent compte de l'échauffement laser.

8. à priori, c'est une approximation grossière vu que la conductivité thermique dépend de la température mais dans la pratique, cet effet semble être inclu dans les barres d'erreurs, qui sont déjà de l'ordre de 50%.

# Chapitre 4

# Les phonons à travers la transition magnéto-structurale

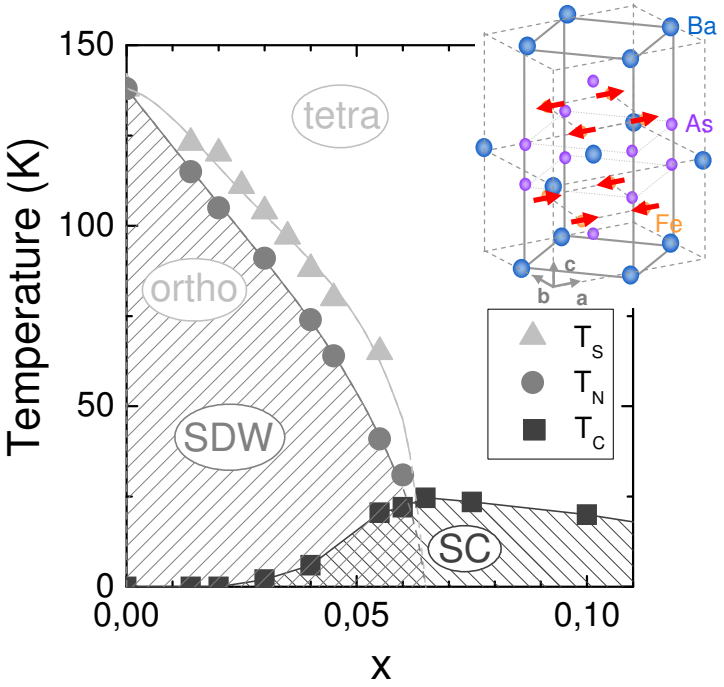
Dans le diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, nous commençons par nous intéresser à l'évolution de la réponse Raman du système à travers la transition magnéto-structurale. Dans les excitations inélastiques sondées, nous distinguerons les excitations de phonons, qui reflètent directement les degrés de liberté structuraux, et le continuum, qui reflète les excitations électroniques. L'évolution des grandeurs caractéristiques des phonons à travers la transition magnéto-structurale traduit un fort couplage entre les degrés de liberté structuraux, magnétiques et électroniques.

## 4.1 Introduction

Dans les pnictures de fer, la disparition de la transition magnéto-structurale apparaît comme une condition nécessaire à l'apparition de la supraconductivité. Il est alors crucial de comprendre l'interaction entre les différents degrés de liberté du système, structuraux, magnétiques et électroniques.

### 4.1.1 La transition magnéto-structurale

Nous rappelons les élements clé de la transition magnéto-structurale du Ba-122 dopé cobalt. Dans la transition structurale à $T_s$, le système passe d'une structure tétragonale à haute température à orthorhombique à basse température. La distorsion orthorhombique, déformant la base carrée des plans des atomes de fer en base rectangulaire, est faible en terme de paramètre de maille : $\delta = \frac{a-b}{a+b} \leq 45.10^{-4}$. Dans la transition magnétique à $T_N$, le système passe d'un état non magnétique à la formation d'une onde de densité de spin (SDW pour Spin Density Wave), dans laquelle les moments magnétiques du fer s'ordonnent antiferromagnétiquement selon l'axe $a$ et $c$ et ferromagnétiquement suivant l'axe $b$ (Fig.4.1). Les transitions structurale et magnétique sont simultanées (indistinguables) à dopage nul. Elles se séparent ensuite, la transition structurale intervenant toujours à une température supérieure à celle de la transition magnétique ($T_s > T_N$). Les températures de transition diminuent avec le dopage et il ne reste plus de trace de transition




| x | $T_s$ | $T_N$ | $T_c$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 138 | 138 | 0 |
| 0.014 | 123 | 115 | 0 |
| 0.02 | 120 | 105 | 0 |
| 0.03 | 104 | 91 | 2 |
| 0.04 | 88 | 74 | 6 |
| 0.045 | 80 | 64 | 12 |
| 0.055 | 65 | 41 | 20.5 |
| 0.06 | 46 | 31 | 22 |
| 0.065 | 0 | 0 | 24.7 |
| 0.07 | 0 | 0 | 24 |
| 0.075 | 0 | 0 | 23.5 |
| 0.08 | 0 | 0 | 22.5 |
| 0.1 | 0 | 0 | 20 |
| 0.12 | 0 | 0 | 16 |
| 0.14 | 0 | 0 | 11 |
| 0.155 | 0 | 0 | 0 |

FIGURE 4.1 – Diagramme de phase du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ avec une illustration du système dans la phase orthorhombique magnétique - Tableau de valeurs associé.

magnéto-structurale au dopage optimal (x = 0.065) (Fig.4.1) [1].

### 4.1.2 Les modes de phonon actifs en Raman

Pour une structure tétragonale ($I4/mmm$), les considérations de symétrie de la théorie des groupes donnent quatre modes de phonon actifs en Raman : un mode pur de symétrie $B_{1g}$ impliquant les vibrations des atomes de fer le long de l'axe $c$, un mode pur de symétrie $A_{1g}$ impliquant les vibrations des atomes d'arsenic le long de l'axe $c$, et deux modes mixtes de symétrie $E_g$ impliquant les vibrations des atomes de fer et d'arsenic dans le plan (a,b) (Fig.4.2) (Litvinchuk et al., 2008, Choi et al., 2008). Il n'y a pas de phonon actif en symétrie $B_{2g}$. Pour avoir accès aux excitations de symétrie $E_g$, il faut qu'au moins une des polarisations incidente ou diffusée ait une composante suivant l'axe $c$. Pour cela, nous utilisons une polarisation incidente horizontale ayant une composante finie suivant l'axe $c$. Ceci permet de sonder une fuite des phonons $E_g$. La configuration de polarisations rectilignes croisées suivant les axes Fe-Fe où la polarisation incidente a une faible composante suivant l'axe $c$, schématisée sur la figure 4.2, sonde la symétrie $B_{1g}$ et moins de 10% de la contribution de symétrie $E_g$ [2].

La réponse Raman dans cette configuration ($B_{1g}$,$E_g$) pour le composé parent à tempé-

1. le tableau de valeur a été établi à partir de résultats de transport (Rullier-Albenque et al., 2009) et de nos résultats donnant la température de transition structurale (Fig.4.7).

2. pour un angle d'incidence $\theta$ d'environ 60°, l'intensité Raman pour la symétrie $E_g$ dans cette configuration est proportionelle à $\left|\frac{sin\theta}{n}\right|^2 \approx 0.1$, avec $n = 2.8$ l'indice de réfraction du système.

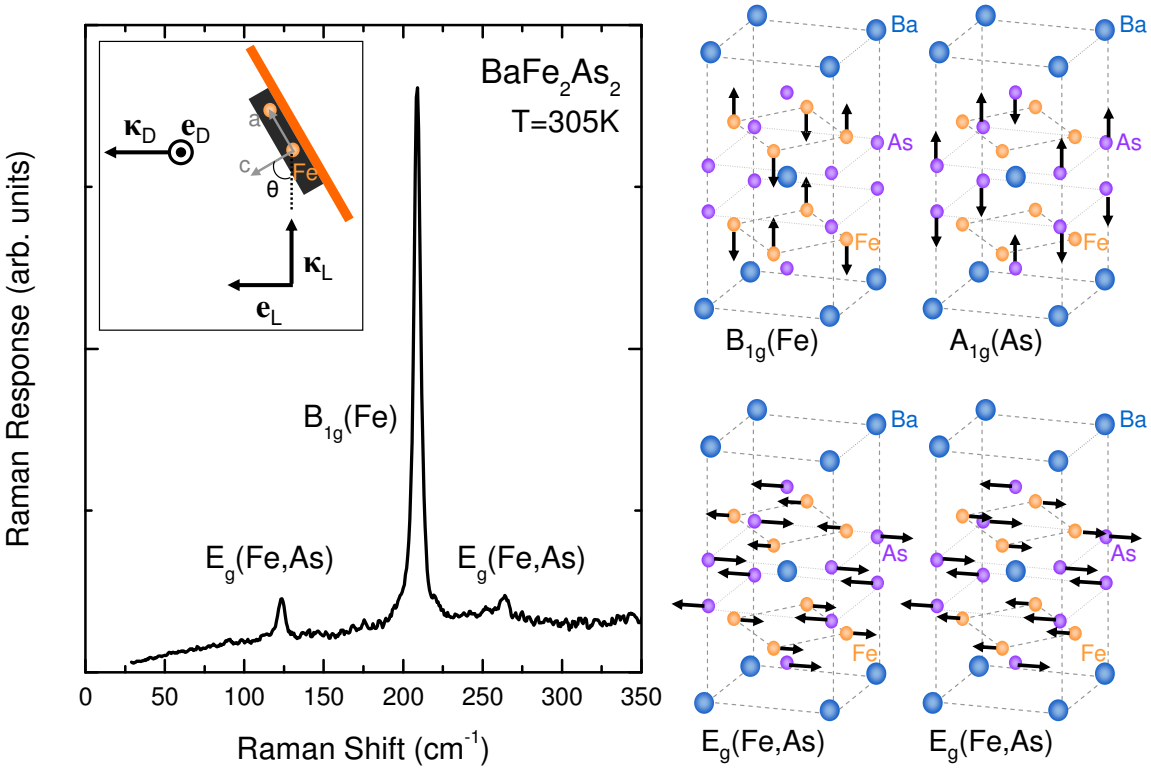



FIGURE 4.2 – Réponse Raman du composé $BaFe_2As_2$ à température ambiante dans la configuration de polarisation incidente et diffusée schématisée dans l'encart. Illustration des vibrations atomiques associées à chaque mode de phonon.

rature ambiante présente trois pics de phonons. Grâce aux règles de sélection, nous avons identifié chaque mode. Le phonon du fer $B_{1g}$(Fe) est autour de 210 $cm^{-1}$, les phonons planaires $E_g$(Fe,As) sont autour de 125 et 265 $cm^{-1}$ (Fig.4.2) (Chauvière et al., 2009). Le phonon de l'arsenic $A_{1g}$(As) n'est pas autorisé dans cette configuration mais se situe autour de 180 $cm^{-1}$, comme nous le verrons par la suite.

## 4.2 Phonon du fer hors des plans Fe-As

Nous allons d'abord étudier le phonon $B_{1g}$ du fer. La figure 4.3a représente l'évolution de la réponse Raman du composé parent $BaFe_2As_2$ dans la symétrie $B_{1g}$, centrée sur des énergies autour de 210 $cm^{-1}$ correspondant au phonon du fer. Celui-ci a une allure Lorentzienne symétrique, que nous ajustons avec la forme de raie suivante :

$$\chi''(\omega) \propto \frac{\gamma/2}{(\omega-\omega_c)^2+(\gamma/2)^2}$$

où $\omega_c$ est la fréquence du phonon et $\gamma$ sa largeur à mi-hauteur. Nous représentons ainsi l'évolution de la fréquence et de la largeur du phonon en fonction de la température (Fig.4.3b,c) (Chauvière et al., 2009).

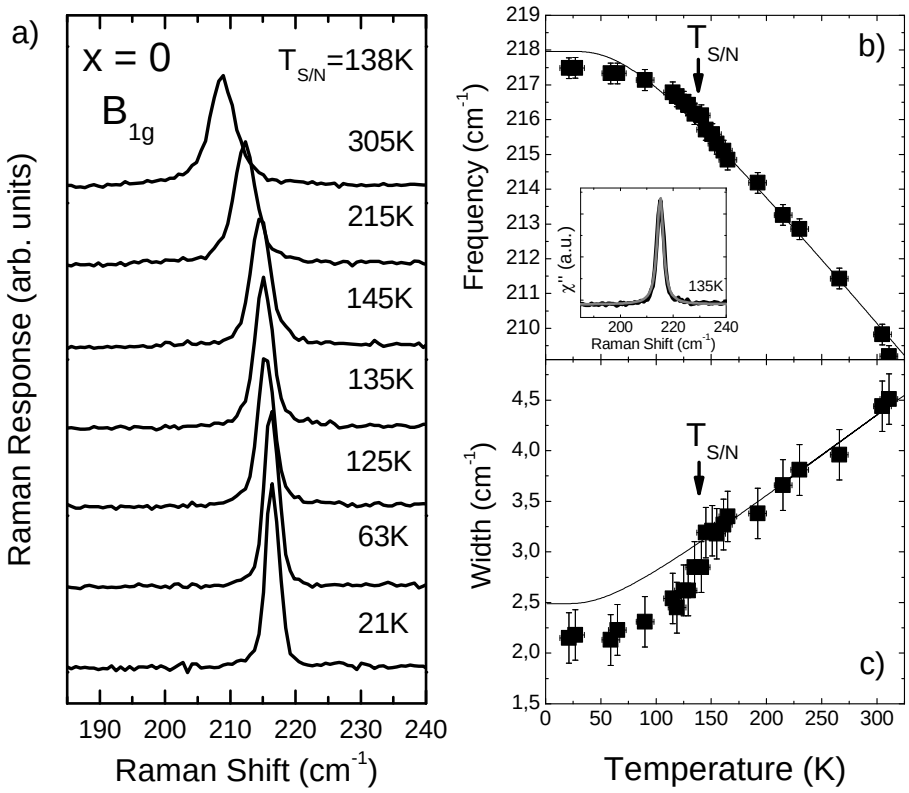



FIGURE 4.3 – a) Evolution de la réponse Raman du $BaFe_2As_2$ en fonction de la température, dans la configuration $B_{1g}$, centrée sur le phonon du fer. Les spectres sont translatés verticalement pour plus de clarté. b) Evolution de la fréquence $\omega_c$ c) et de la largueur $\gamma$ du phonon du fer en fonction de la température. Les traits pleins correspondent à l'ajustement de $\omega_c(T)$ et de $\gamma$(T) avec les paramètres donnés dans le texte. L'encart présente un exemple d'ajustement Lorentzien du phonon.

La dépendance en température de la fréquence du phonon du fer ne présente pas d'anomalie particulière à la transition magnéto-structurale. Elle s'explique totalement par des effets anharmoniques dans l'énergie potentielle inter-atomique. L'anharmonicité peut être décrite par des interactions phonon-phonon. Un processus d'interaction phonon-phonon dominant est la décomposition d'un phonon optique en deux phonons acoustiques. Ce processus du second ordre donne l'expression de $\omega_c$(T) suivante (Balkanski et al., 1983) :

$$\omega_c(T) = \omega_0 - A\left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2k_BT}} - 1}\right)$$

où $\omega_0$ correspond à la fréquence du phonon à température nulle et A est une constante positive. L'ajustement ainsi obtenu avec $\omega_0 = 222$ cm$^{-1}$ et A = 4.3 cm$^{-1}$ est montré sur la figure 4.3b. Pour améliorer l'accord entre la théorie et les mesures expérimentales, des termes d'ordres supérieurs correspondant à des processus à quatre phonons peuvent être rajoutés. Nous notons que dans la limite des hautes températures, la fréquence a un

comportement linéaire en température.

De même, l'élargissement d'un mode de phonon optique est dû à sa décomposition en modes acoustiques par l'interaction phonon-phonon. Théoriquement, la largueur du phonon, inversement proportionnelle à son temps de vie, répond au même comportement en température que la fréquence :

$$\gamma(T) = \gamma_0 + A\left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2k_BT}} - 1}\right)$$

mis à part le signe devant la constante A, ce qui se traduit par le fait que le phonon devient plus étroit en refroidissant le système. La largueur montre un comportement linéaire à haute température, ce qui se retrouve dans les mesures expérimentales (Fig.4.3c). Mais la discontinuité, ou décrochement, à la température de transition magnéto-structurale ne peut pas être expliquée uniquement par la modification de la structure cristalline et les interactions phonon-phonon. En effet, l'ajustement obtenu ($\gamma_0 = 1.8$ cm$^{-1}$, A = 0.7 cm$^{-1}$ et $\omega_0 = 217.7$ cm$^{-1}$) ne permet pas de reproduire ce comportement. Classiquement, en plus des termes issus du temps de vie intrinsèque et du couplage phonon-phonon dans la largueur d'un phonon, apparaît un terme dû au couplage électron-phonon, que l'on introduit ici dans la discussion. L'ouverture d'un gap dans les excitations électroniques au niveau de Fermi à cause de l'instabilité magnétique implique une déplétion dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi et une diminution de l'interaction électron-phonon. Ceci a pour effet d'augmenter le temps de vie du phonon et explique la différence entre les largueurs au-dessus et en-dessous de $T_s$ (Choi et al., 2008, Sun et al., 2011). Des résultats très similaires sont reportés par *Rahlenbeck et al.* (Rahlenbeck et al., 2009). Comme nous le verrons plus tard, la suppression d'excitations électroniques à basse énergie par l'ouverture du gap magnétique se traduit aussi dans le continuum électronique.

Nous poursuivons cette étude en regardant l'évolution en température du phonon du fer du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ pour les dopages x = 0, 0.02, 0.03. Sa fréquence, comparable d'un dopage à un autre, ne présente effectivement pas d'anomalie à la transition magnéto-structurale et est bien décrite par un durcissement quand T diminue dû à des effets anharmoniques (Fig4.4a). La discontinuité de sa largueur[3] autour de la transition magnéto-structurale est encore présente pour x = 0.02 ($T_s$ = 120K, $T_N$ = 105K). Il est difficile d'affirmer à quelle température exactement intervient l'accident dans la largueur étant donné les barres d'erreurs sur la largueur et sur l'échauffement laser, mais il reste lié à la transition magnéto-structurale. Il n'est plus distinguable au dopage x = 0.03 ($T_s$ = 104K, $T_N$ = 91K). La discontinuité dans le temps de vie du phonon est donc de moins en moins marquée à mesure que le magnétisme disparaît. Dans un modèle d'interaction électron-phonon, où cette discontinuité est due à la diminution de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, ceci suggère que l'impact de l'ordre magnétique sur la surface de Fermi diminue avec le dopage, comme soutenu théoriquement (Fernandes and Schmalian, 2010b) et expérimentalement (Nakajima et al., 2010, Liu et al., 2010).

Finalement, le comportement du mode de phonon $B_{1g}$(Fe) en température traduit

3. la largueur du phonon aux plus basses températures est limitée par la résolution expérimentale, de l'ordre de 2 cm$^{-1}$ dans cette étude.

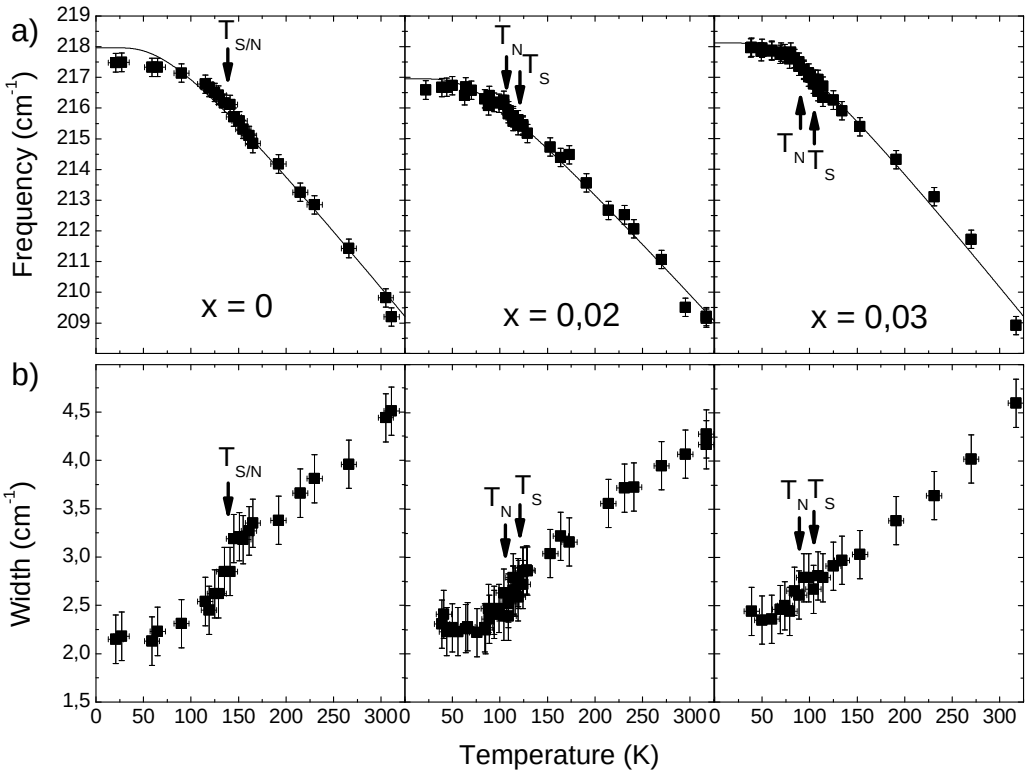



FIGURE 4.4 – a) Evolution de la fréquence $\omega_c$ b) et de la largueur $\gamma$ du phonon du fer du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ en fonction de la température pour les dopages x = 0, 0.02, 0.03. Les traits pleins correspondent à l'ajustement de $\omega_c(T)$ avec l'expression donnée dans le texte.

l'impact de l'ordre magnétique sur les degrés de liberté structuraux, et son comportement en dopage concorde avec l'affaiblissement de l'ordre magnétique quand la concentration en cobalt augmente. Paradoxalement, on se rendra compte que c'est le mode pur de vibration des atomes magnétiques qui présente le moins de surprise.

## 4.3 Phonons fer-arsenic dans les plans Fe-As

### 4.3.1 Dédoublement du phonon $E_g$(Fe,As)

Nous nous intéressons maintenant aux modes de phonons planaires de symétrie $E_g$, situés autour de 125 et 265 $cm^{-1}$, qui impliquent les vibrations des atomes de fer et d'arsenic dans le plan (a,b). Dans l'évolution de la réponse Raman à travers la transition magnéto-structurale pour le composé parent dans la configuration ($B_{1g}$,$E_g$) (Fig.4.5), l'observation la plus frappante est le dédoublement du phonon $E_g$ de basse énergie entre 135 et 145±5K. Le mode de phonon $E_g$ à haute énergie est trop faible pour affirmer son dédoublement mais le spectre de plus basse température semble indiquer un dédoublement similaire, bien que plus faible. Nous nous focalisons alors sur le mode à basse énergie, d'allure Lorentzienne symétrique, et son dédoublement en deux pics sous $T_{s/N}$. Nous ajus-

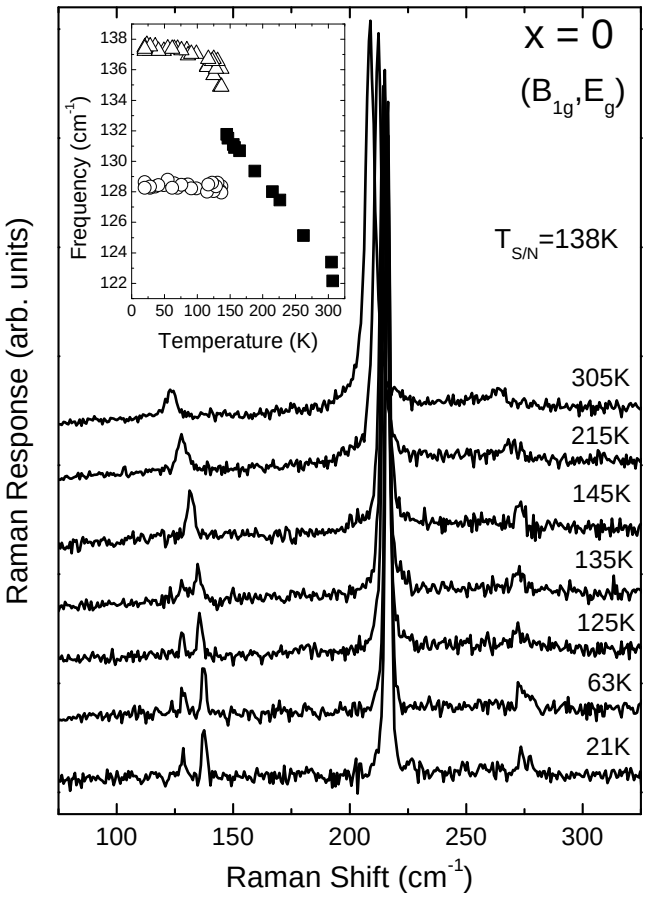



FIGURE 4.5 – Evolution de la réponse Raman du $BaFe_2As_2$ en fonction de la température, dans la configuration ($B_{1g}$,$E_g$). Les spectres sont translatés verticalement pour plus de clarté. Encart : évolution de la fréquence $\omega_c$ du phonon $E_g$(Fe,As) de basse énergie en fonction de la température. Les symboles pleins correspondent aux températures au-dessus de la transition magnéto-structurale, et vides en-dessous.

tons la réponse Raman par une ou deux Lorentziennes pour extraire la fréquence de ce(s) mode(s) de phonon. La fréquence varie linéairement à haute température et se scinde en deux branches à la transition magnéto-structurale, ce qui traduit le 'splitting' du phonon $E_g$ (encart de la figure 4.5). L'amplitude du dédoublement à basse température $\Delta\omega_c$ est de l'ordre de 9 $cm^{-1}$, c'est-à-dire presque 7% de la fréquence du phonon.

De prime abord, ces observations expérimentales sont cohérentes avec la distorsion orthorhombique. Chacun des deux modes de phonons planaires de symétrie $E_g$ est dégénéré deux fois à haute température. En effet, le mode de phonon est le même suivant que les atomes vibrent le long de la direction $a$ ou $b$, ces deux directions étant équivalentes dans la phase tétragonale. Dans la phase orthorhombique, la distorsion structurale, qui rend inéquivalente ces directions, lève la dégénerescence des modes $E_g$, d'où l'apparition de deux pics de phonons pour chaque mode.

Seulement, une telle amplitude de dédoublement en fréquence est trop importante pour être expliquée uniquement avec les degrés de liberté structuraux. En effet, la distorsion

orthorhombique fait varier les paramètres de maille et donc la longueur des liaisons inter-atomiques $l$, tel que $\frac{\Delta l}{l} \sim 0.45\%$ (Huang et al., 2008). Une approche semi-empirique reliant la fréquence du phonon $\omega_c$ à la longueur des liaisons inter-atomiques $l$ par la relation $\omega_c^2 \propto \frac{1}{l^3}$ (Martin, 1970, Hadjiev et al., 2008), donnerait un dédoublement relatif de l'ordre de $\frac{2\Delta\omega_c}{\omega_c} = \frac{3\Delta l}{l} = 1.35\%$, ce qui revient à 0.9 cm$^{-1}$ pour le phonon considéré. Aussi, des calculs ab initio prédisent un splitting d'au plus 0.2 meV = 1.6 cm$^{-1}$ dans les systèmes 1111 (Yildirim, 2008). Le dédoublement observé est environ 10 fois plus important que le dédoublement qu'impliquerait la transition structurale seule, qui lui, serait trop faible pour être résolu (Litvinchuk et al., 2008). Il semble donc nécessaire de prendre en compte la proximité de la transition magnétique et de considérer un possible couplage entre les degrés de liberté structuraux et magnétiques pour rendre compte de nos observations expérimentales.

### 4.3.2 Evolution en dopage du dédoublement

L'évolution en dopage du dédoublement du phonon $E_g$ de basse énergie est représentée sur la figure 4.6. Nous avons mesuré des cristaux de sept dopages différents, x = 0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.045, 0.055, 0.06, qui présentent tous la transition magnéto-structurale. Sur les spectres Raman (Fig.4.6a), nous distinguons clairement à basse température le dédoublement du phonon $E_g$ en deux modes de fréquences distinctes pour tous ces dopages, sauf pour x = 0.06. Quand nous regardons en détail les dépendances en température, le dédoublement semble s'amorcer dès la température de transition structurale, à une température supérieure à la température de transition magnétique, même en considérant les barres d'erreurs. Pour la dépendance en température du dopage x = 0.055, le dédoublement n'apparaît pas distinctement sous $T_s$ et seule la largueur du phonon, qui ne s'affine pas jusqu'à la résolution expérimentale et qui reste à des largueurs d'environ 3 à 3.5 cm$^{-1}$, suggère un dédoublement de l'ordre de la largueur du phonon. Au dopage x = 0.06, nous ne retrouvons pas de trace de splitting, même s'il présente une transition structurale (Chauvière et al., 2009, Chauvière et al., 2010). Aussi, nous observons cette signature de la transition magnéto-structurale pour des échantillons de $T_c$ non nulle (dès x = 0.03).

De ces données, sont extraites les dépendances en température de la fréquence du phonon $E_g$. Elles se divisent en deux branches autour de $T_s$, l'une correspondant à un pic de phonon du mode $E_g$ de basse énergie pour des vibrations atomiques suivant l'axe $a$ et l'autre suivant l'axe $b$ (Fig.4.6b). Les cristaux étudiés étant maclés, nous ne pouvons pas sélectionner ces modes individuellement par des jeux de polarisation. La différence de fréquence entre ces deux pics de phonons à basse température, ou l'amplitude du splitting $\Delta\omega_c$, diminue significativement en dopage, jusqu'à être absent pour x = 0.06. Il varie de 9 cm$^{-1}$ pour x = 0, à 5 cm$^{-1}$ pour x = 0.045 et 3.7 cm$^{-1}$ pour x = 0.055.

### 4.3.3 Paramètre d'ordre de la transition structurale

Nous résumons l'évolution du dédoublement du phonon $E_g$ en température et en dopage sur la figure 4.7a, sur laquelle est reportée $\Delta\omega_c$(T) pour différents dopages. Nous pouvons y lire la température de transition structurale sur l'axe des abscisses et l'am-

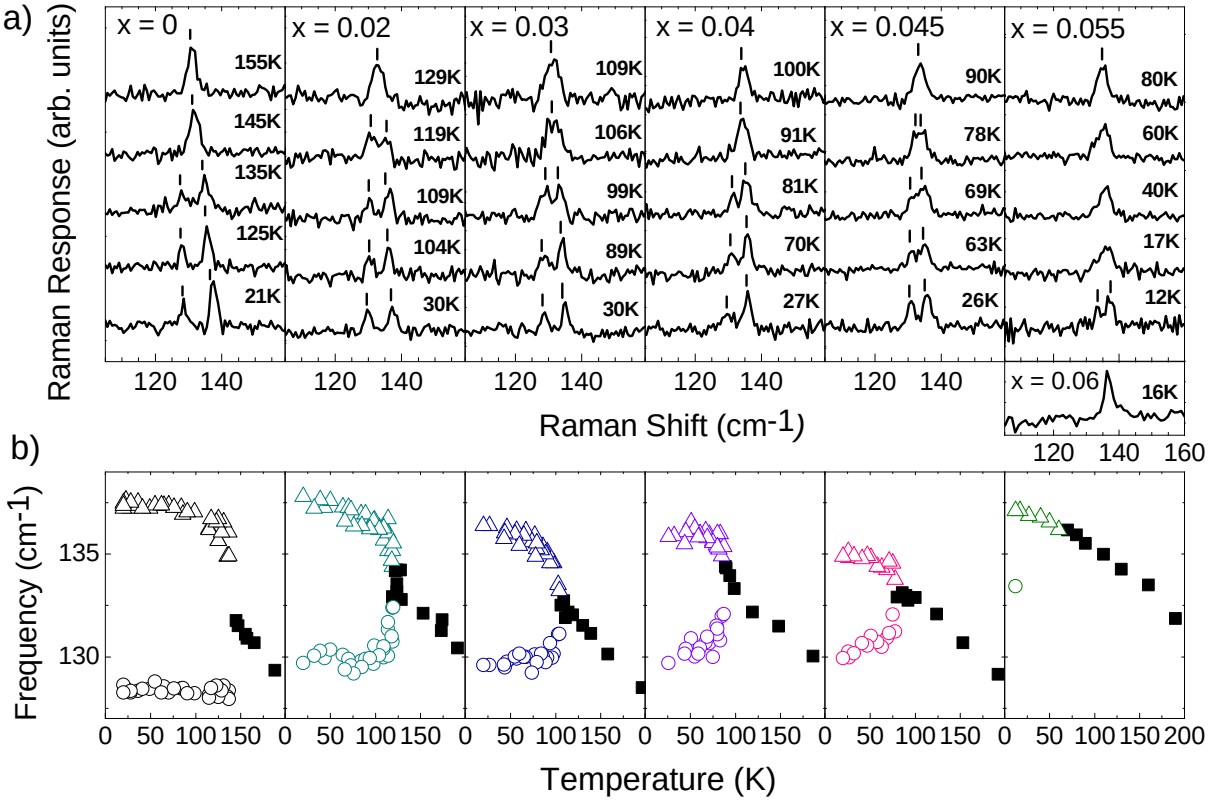



FIGURE 4.6 – a) Evolution de la réponse Raman du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ en fonction de la température, dans la configuration ($B_{1g}$,$E_g$), centrée sur le phonon $E_g$ de basse énergie, pour différents dopages. Les spectres sont translatés verticalement pour plus de clarté. Les températures de transition sont : x = 0 ($T_{s/N}$ = 138K, $T_c$ = 0), x = 0.02 ($T_s$ = 120K, $T_N$ = 105K, $T_c$ = 0), x = 0.03 ($T_s$ = 104K, $T_N$ = 91K, $T_c$ = 2K), x = 0.04 ($T_s$ = 88K, $T_N$ = 74K, $T_c$ = 6K), x = 0.045 ($T_s$ = 80K, $T_N$ = 64K, $T_c$ = 12K), x = 0.055 ($T_s$ = 65K, $T_N$ = 41K, $T_c$ = 20.5K) et x = 0.06 ($T_s$ = 46K, $T_N$ = 31K, $T_c$ = 22K). b) Evolution de la fréquence du phonon en fonction de la température pour les mêmes dopages. Les symboles pleins correspondent aux températures au-dessus de la transition structurale, et vides en-dessous.

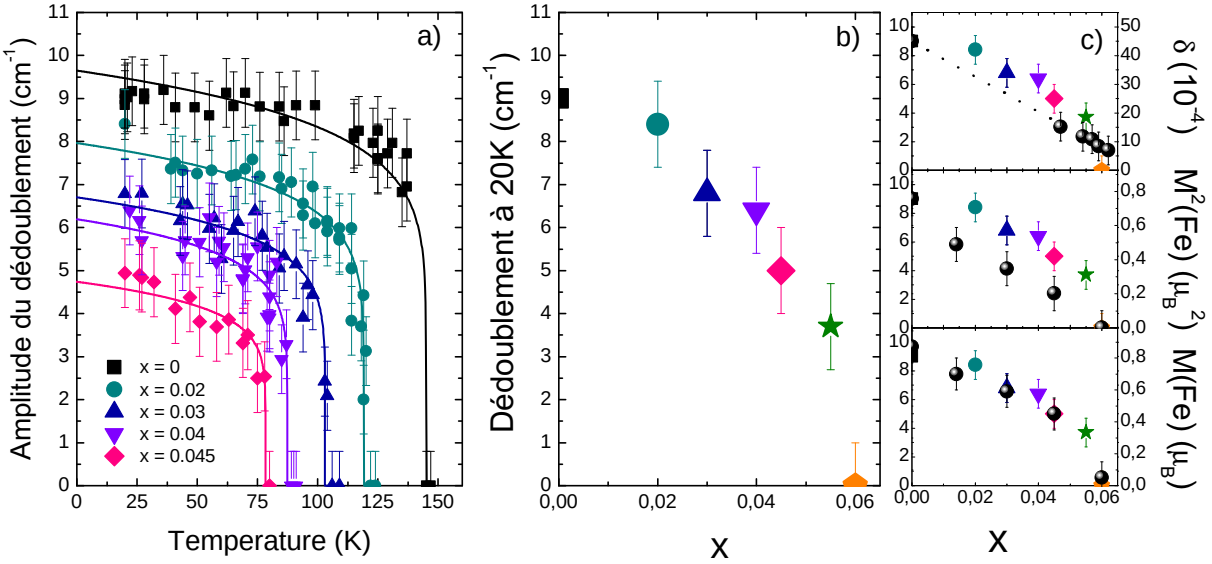



FIGURE 4.7 – a) Amplitude du dédoublement du phonon $E_g$ en fonction de la température $\Delta\omega_c$(T) pour différents dopages. Les traits pleins correspondent à un ajustement par une loi de puissance $\Delta\omega_c(T) = \Delta\omega_c(0).\left(1-\frac{T}{T_s}\right)^{\beta}$, pour $\beta = 0.12$. b) Amplitude du dédoublement mesuré à environ 20K en fonction du dopage $\Delta\omega_c^{20K}$(x). c) Comparaisons de $\Delta\omega_c^{20K}$(x) avec la distorsion orthorhombique $\delta = \frac{a-b}{a+b}$, avec le moment magnétique du fer M(Fe) et avec le moment magnétique du fer au carré M(Fe)$^2$. Les échelles sont choisies de façon à superposer les courbes à x = 0.

plitude du splitting à basse température sur l'axe des ordonnées. Dans la mesure où les excitations phononiques sont directement liées aux degrés de liberté structuraux, l'amplitude du dédoublement du phonon est directement liée au pramètre d'ordre de la transition de phase structurale. Pour obtenir des informations sur la nature de la transition, nous faisons un ajustement de $\Delta\omega_c$(T) avec une fonction de type paramètre d'ordre :

$$\Delta\omega_c(T) = \Delta\omega_c(0).\left(1-\frac{T}{T_s}\right)^{\beta}$$

où $\Delta\omega_c(0)$ est l'amplitude du dédoublement à température nulle et $\beta$ l'exposant critique ($\beta$<1). Une transition de phase est dite du premier ordre lorsque son paramètre d'ordre est discontinu à la transition ($\beta \ll 1$), et du second ordre lorsqu'il est continu. Etant donné la difficulté à discerner les deux pics de phonons lorsque le dédoublement est inférieur et de l'ordre de la largueur du phonon $E_g$, les points autour de la transition ne descendent pas en-dessous de 2 cm$^{-1}$. Vu notre précision expérimentale, des exposants $\beta$ compris entre 0.1 et 0.2 permettent de reproduire de façon satisfaisante les dépendances en température pour tous les dopages. Nous avons représenté arbitrairement les courbes obtenues pour un exposant critique de $\beta = 0.12$. La transition structurale serait donc plutôt du second ordre, ce qui est cohérent avec les mesures de neutrons reportant $\delta^2$(T) (où $\delta$ représente la distorsion orthorhombique), c'est-à-dire le paramètre d'ordre structural en

fonction de la température (Lester et al., 2009, Wilson et al., 2009).

### 4.3.4 Couplage des degrés de liberté structuraux et magnétiques

Nous nous intéressons maintenant, non plus à l'évolution en température de $\Delta\omega_c$, mais à l'évolution en dopage de sa valeur à basse température $\Delta\omega_c^{20K}$ (Fig.4.7b). Sur la figure 4.7c, nous comparons l'évolution en dopage de $\Delta\omega_c^{20K}$ avec celle de grandeurs caractéristiques de la transition magnéto-structurale, comme la distorsion orthorhombique $\delta$ et le moment magnétique du fer M(Fe).

Au premier abord, nous avons relié le splitting à la distorsion orthorhombique. Naïvement, de la relation $\omega_c^2 \propto \frac{1}{l^3}$, on s'attend à $\Delta\omega \propto \Delta l$. La distorsion orthorhombique semblerait décroître linéairement en dopage (Nandi et al., 2010, Prozorov et al., 2009), ce qui n'est pas le cas du dédoublement. Elle est de toute manière trop faible pour expliquer un tel dédoublement. Vu la proximité du magnétisme dans ce système, il est naturel de considérer la possibilité d'un couplage entre les deux transitions, magnétique et structurale. Nous comparons alors le dédoublement du phonon aux mesures du moment magnétique du fer M(Fe), déterminé par spectroscopie Mössbauer (Bonville et al., 2010) et nous constatons qu'ils suivent la même évolution en dopage. Ceci suggère donc que l'ordre magnétique a un impact fort sur la dynamique du réseau cristallin et pourrait induire une amplification significative du splitting du phonon $E_g$. Dans cette idée, l'affaiblissement du magnétisme explique la disparition progressive du dédoublement du phonon, qui n'est plus résolu à x = 0.06.

L'idée d'un couplage fort entre les degrés de liberté structuraux et magnétique est aussi soutenue expérimentalement par des mesures de neutrons, montrant une corrélation entre le paramètre d'ordre structural et magnétique (Wilson et al., 2009) et théoriquement (Yin et al., 2008). De plus, des calculs ab initio montrent un meilleur accord avec les expériences quand le moment magnétique du fer est pris en compte et que ceci contribue à la renormalisation de la fréquence des phonons (Yildirim, 2009).

### 4.3.5 Modèle localisé

Pour avoir une image intuitive et comprendre théoriquement comment fonctionnerait un tel couplage fort spin-phonon dans les pnictures de fer, nous commençons par considérer un modèle de magnétisme localisé. Dans cette approche d'électrons fortement corrélés, les transitions magnétique et structurale sont intimement liées car elles découlent toutes deux de la frustration magnétique. Dans ce modèle de système magnétique frustré, les phonons agissent sur les spins et inversement car les déplacements des ions magnétiques du mode de vibration du réseau modulent les intégrales d'échange décrivant les interactions magnétiques. Un tel couplage spin-phonon peut conduire à un fort décalage en fréquence des phonons sous la transition, comme il a déjà été observé dans des systèmes antiferromagnétiques à structure rutile (Lockwood and Cottam, 1988, Lockwood, 2002), tel que :

$$\omega_c = \omega_c^0 - \lambda\langle \mathbf{S}_i.\mathbf{S}_j\rangle$$

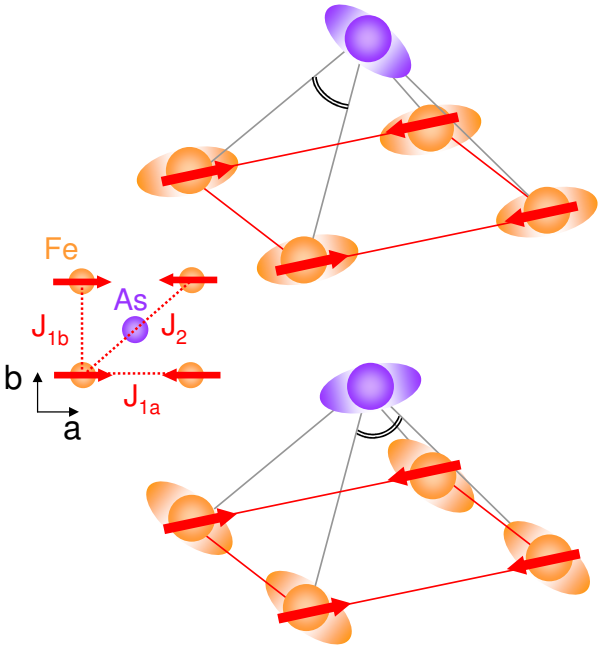



FIGURE 4.8 – Schéma dans le plan (a,b) de la phase orthorhombique magnétique. Les flèches rouges représentent l'ordre magnétique - Schémas des déplacements atomiques dans la phase orthorhombique des deux modes de phonons issus du mode de phonon $E_g$ à basse énergie (Zbiri et al., 2009).

où $\omega_c^0$ est la fréquence du phonon en l'absence de couplage et $\lambda$ le coefficient de couplage spin-phonon.

Les interactions d'échange dominantes entre les spins du fer sont suivant les axes $a$ et $b$ des liaisons Fe-Fe (notées respectivement $J_{1a}$ et $J_{1b}$), et suivant les axes diagonaux (notée $J_2$), principalement via les orbitales des atomes d'arsenic (Fig.4.8) (Si and Abrahams, 2008). Dans la phase tétragonale, toutes les interactions d'échange seraient comparables et antiferromagnétiques, ce qui conduit à une frustration magnétique (Yildirim, 2009). Celle-ci est levée dans la phase orthorhombique dans laquelle les intégrales d'échange selon les axes $a$ et $b$ deviennent inéquivalentes : les spins s'alignent antiferromagnétiquement suivant l'axe $a$ ($J_{1a} > 0$) et ferromagnétiquement suivant l'axe $b$ ($J_{1b} < 0$) (Yildirim, 2009). La différence importante entre les intégrales d'échange $J_{1a}$ et $J_{1b}$ pourrait expliquer le large dédoublement du phonon $E_g$, si on suppose que cette forte anisotropie planaire se répercute sur les modes de phonons planaires grâce au couplage spin-phonon.

Dans le cas du Ba-122 dopé cobalt, les vibrations atomiques, qui sont associées aux deux modes mixtes de phonons non-dégénérés dans la phase orthorhombique, distordent les angles de liaison Fe-As-Fe (Fig.4.8). Par conséquent, toutes les intégrales d'échange de courte portée entre les atomes de fer, qui passent essentiellement par les orbitales de l'arsenic, ressentent cette distorsion, qui est différente pour chacun des deux modes. $J_{1a}$ et $J_{1b}$ sont donc modulées différemment par ces deux modes de phonons $E_g$, qui sont alors renormalisés par le couplage spin-phonon de façon différente. On s'attend alors à ce qu'une telle anisotropie des interactions magnétiques fournisse une contribution additionnelle

au splitting du phonon $E_g$, en plus de l'anisotropie planaire structurale[4]. Dans cette approche, la frustration magnétique inhérente au système conduirait donc à la distorsion orthorhombique, qui est à l'origine du splitting, et un tel splitting serait amplifié par le couplage des degrés de liberté structuraux et magnétiques. Ce scénario, apparenté à la transition de spin-Peierls (Yamashita and Ueda, 2000, Tchernyshyov et al., 2002), a été précédemment proposé pour des systèmes antiferromagnétiques frustrés d'Heisenberg sur un réseau pyrochlore, dans lesquels un large splitting de phonon est vu par spectroscopie infrarouge à travers la transition magnéto-structurale (Sushkov et al., 2005).

Cependant, même si ce modèle de magnétisme localisé explique qualitativement bien nos données, le modèle de transition de type spin-Peierls ne convient pas pour décrire la dépendance entre le paramètre d'ordre structural et magnétique. Il prévoit que l'amplitude du dédoublement du phonon est directement proportionnelle aux corrélations de paires de spin plus proches voisins, ou plus exactement leur différence entre les directions $a$ et $b$, ce qui revient à $\Delta\omega_c \propto \mathrm{M(Fe)}^2$ (Sushkov et al., 2005), alors que nous avons $\Delta\omega_c \propto \mathrm{M(Fe)}$ (Fig.4.7).

### 4.3.6 Modèle itinérant

Comparé au modèle localisé, l'approche itinérante semble plus pertinente, même si le couplage spin-phonon y devient moins intuitif. Elle est de plus soutenue par le succès des calculs de DFT (Density Functional Theory) à prédire le bon ordre magnétique, et par l'accord entre les calculs de structure de bandes et les mesures d'ARPES (Yi et al., 2009, Yin et al., 2011). Elle relie la transition magnéto-structurale aux propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi. L'instabilité induite par un tel nesting engendre la divergence de la susceptibilité magnétique pour $\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}$, qui se repercute dans les modes de vibration du réseau s'il y a couplage spin-phonon. Par ce biais, l'anisotropie des excitations magnétiques (Li et al., 2010) peut alors amplifier l'impact de l'anisotropie structurale. Même si la compréhension du couplage entre les degrés de liberté de spins et de phonons dans de tels systèmes itinérants passe souvent par les degrés de liberté électroniques, le comportement des phonons planaires $E_g$(Fe,As) n'est pas caractéristique d'un couplage direct électron-phonon, car dans ce cas, leur allure ne serait pas Lorentzienne mais plutôt de type Fano asymétrique. L'étude des phonons planaires suggère grandement un couplage fort spin-phonon. Nous allons voir que le phonon de l'arsenic traduit, lui, explicitement, un couplage électron-phonon.

## 4.4 Phonon de l'arsenic hors des plans Fe-As

### 4.4.1 Anomalies du phonon de l'arsenic

Le phonon de l'arsenic possède la symétrie $A_{1g}$ (dans les notations de la phase tétragonale) et implique les vibrations des atomes d'arsenic suivant l'axe $c$. Son énergie se situe

4. nous rappelons qu'il faut bien distinguer l'anisotropie dite planaire qui est la différence entre les propriétés suivant les directions $a$ et $b$ dans la phase orthorhombique ($a \neq b$) de l'anisotropie que l'on appellera directionnelle qui est la différence entre les propriétés dans le plan (a,b) et suivant l'axe $c$.

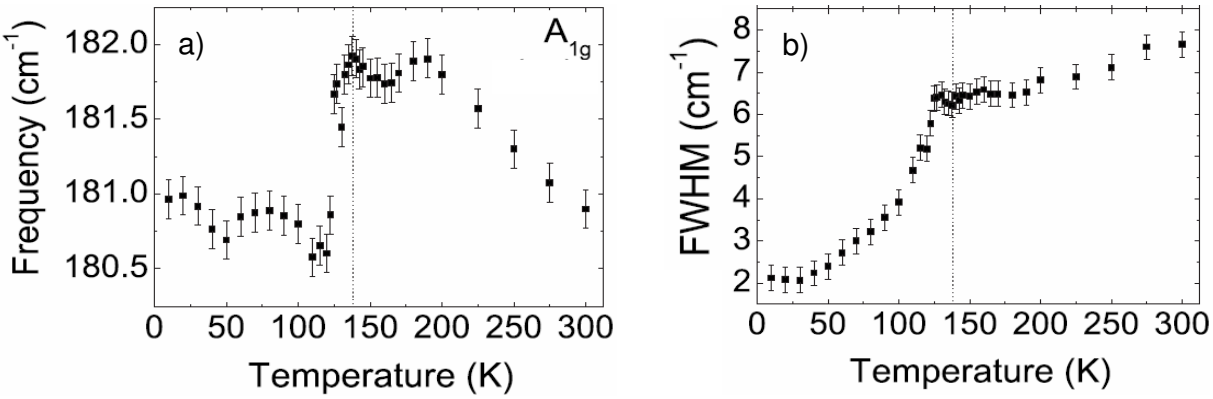



FIGURE 4.9 – Evolution en température a) de la fréquence et b) de la pleine largueur à mi-hauteur du phonon de l'arsenic dans le composé $BaFe_2As_2$ (Rahlenbeck et al., 2009). Les lignes en pointillé indiquent la transition magnéto-structurale à 138K.

autour de 180 cm$^{-1}$. Son évolution en température a été reportée pour le composé parent (Fig.4.9) (Rahlenbeck et al., 2009,Sugai et al., 2010b). Sa fréquence montre un fort ramolissement à travers la transition magnéto-structurale de l'ordre de 1 cm$^{-1}$, qui pourrait s'expliquer par la contraction du réseau sous $T_{s/N}$ (Huang et al., 2008), comme par un couplage spin-phonon. L'accident dans sa largueur s'expliquerait de la même manière que pour le phonon du fer, c'est-à-dire par la diminution de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi à la transition magnéto-structurale. L'interaction électron-phonon serait alors diminuée par l'ouverture du gap SDW et le temps de vie du phonon $A_{1g}$(As) augmente sous $T_{s/N}$.

Nous nous sommes plutôt intéressés à ses règles de sélection et à son évolution en dopage. En effet, pour le composé parent, plusieurs articles rapportent l'apparition dans la phase orthorhombique du phonon de l'arsenic, dans la configuration qui sonde la symétrie $B_{2g}$ des excitations vibrationnelles de la phase tétragonale (Choi et al., 2008, Chauvière et al., 2009, Sugai et al., 2010b). La figure 4.10a la présente en dopage. Elle reporte les dépendances en température de la réponse Raman du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ pour les dopages x = 0, 0.02, 0.045, dans la configuration $B_{2g}$, centrées autour de la fréquence du phonon de l'arsenic à 180 cm$^{-1}$. Elle met en évidence d'une part l'apparition dans la phase orthorhombique du phonon de l'arsenic dans cette configuration, et d'autre part que sa forme de raie et son intensité changent beaucoup en dopage (Chauvière et al., 2011).

### 4.4.2 Activation du phonon en configuration $B_{2g}$ : degrés de liberté électroniques anisotropes

Nous allons d'abord discuter des règles de sélection du mode de phonon de l'arsenic et voir qu'elles traduisent la forte anisotropie planaire des degrés de liberté électroniques. Nous précisons un point important de cette étude : la notation $B_{2g}$ fait référence à la *configuration de polarisation* ($\mathbf{e}_L$,$\mathbf{e}_D$) où les lumières incidente et diffusée sont polarisées rectilignement à 90° l'une de l'autre suivant les axes des liaisons Fe-As. Pour décrire cette

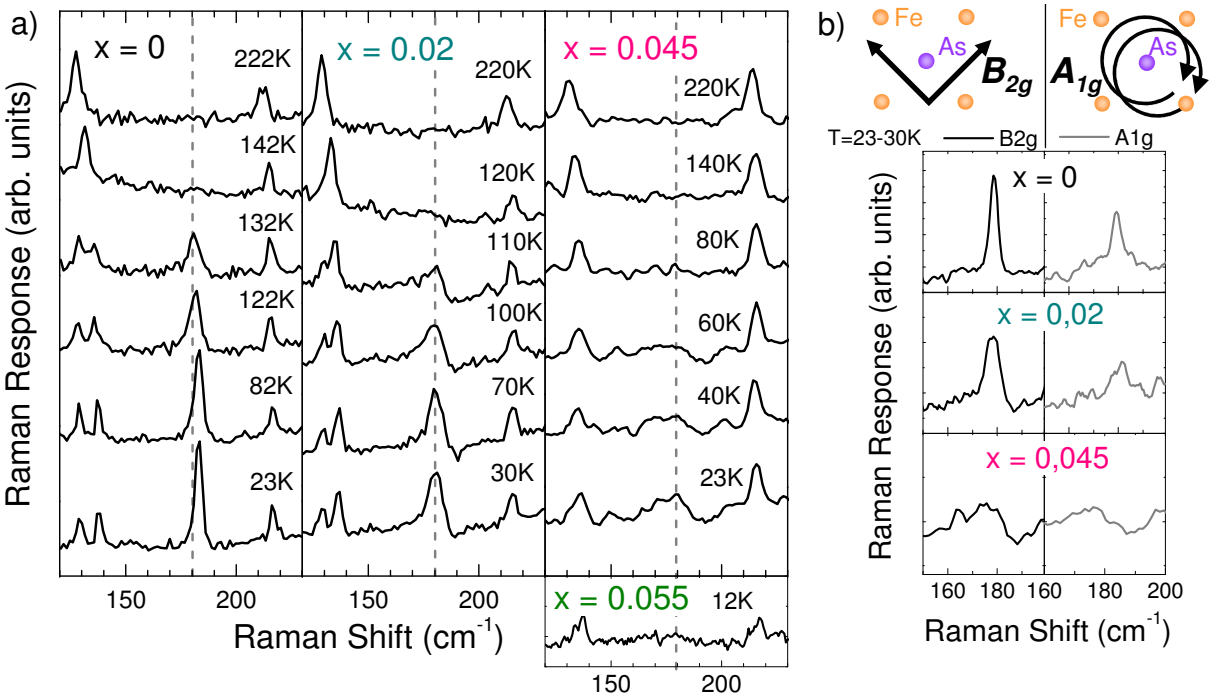



FIGURE 4.10 – a) Evolution en température de la réponse Raman du $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, dans la configuration ($B_{2g}$,$E_g$), centrée sur la fréquence du phonon de l'arsenic autour de 180 $cm^{-1}$, pour les dopages x = 0, 0.02, 0.045, et le spectre à basse température pour x = 0.055. Les spectres sont translatés verticalement pour plus de clarté. La ligne en pointillé grise indique 180 $cm^{-1}$. b) Schéma des configurations de polarisation ($\mathbf{e}_L$,$\mathbf{e}_D$) notées $B_{2g}$ et $A_{1g}$ - Réponse Raman à basse température (T $\sim$ 30K) dans ces configurations pour les mêmes dopages.

configuration $B_{2g}$, qui sonde effectivement la symétrie $B_{2g}$ du cristal dans la phase tétragonale à haute température, nous utilisons cette seule dénomination même si elle devient caduque dans la phase orthorhombique à basse température, qui ne se décompose plus suivant les mêmes symétries. Cette configuration sonde aussi une fuite des phonons $E_g$ dans la mesure où intervient une projection de polarisation suivant l'axe $c$. Il reste une faible contribution du phonon du fer autour de 210 $cm^{-1}$ à cause d'une petite désorientation du cristal. De même, nous appelons $A_{1g}$ la *configuration de polarisation* où $\mathbf{e}_L$ et $\mathbf{e}_D$ sont circulaires et de même sens (Fig.4.10b).

L'apparition du phonon de l'arsenic dans la configuration $B_{2g}$ intervient parallélement au dédoublement du phonon $E_g$, à la température de transition structurale. Elle est donc liée aux changements structuraux du réseau. De plus, la comparaison des données à basse température dans les configurations $B_{2g}$ et $A_{1g}$ montre que l'intensité du pic de phonon de l'arsenic est comparable dans chacune de ces configurations pour tous les dopages[5] (Fig.4.10b). L'intensité intégrée est même plus importante d'un facteur 1.5 dans la configuration $B_{2g}$ que $A_{1g}$ (Sugai et al., 2010b).

Comme nous l'avons déjà vu, la réponse Raman est proportionnelle au module carré

5. le fait que le phonon perd en intensité parallélement dans les deux configurations quand le taux en

| Phase tétragonale $I4/mmm$ | | | Phase orthorhombique $Fmmm$ | |
|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | $B_{2g}$ | $B_{1g}$ | $A_g$ | $B_{1g}$ |
| $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} a' & 0 & 0 \\ 0 & b' & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ |

TABLE 4.1 – Représentations irréductibles du tenseur Raman, données avec les axes (x,y) suivant les liaisons Fe-As dans la structure tétragonale ($I4/mmm$) et suivant les liaisons Fe-Fe dans celle orthorhombique ($Fmmm$).

| | $B_{2g}$ | $A_{1g}$ |
|---|---|---|
| $I4/mmm$ | - | a |
| $Fmmm$ | (a'-b')/2 | (a'+b')/2 |

TABLE 4.2 – Configurations de polarisation de la lumière ($\mathbf{e}_L$, $\mathbf{e}_D$) avec des polarisations rectilignes croisées suivant les liaisons Fe-As (première colonne) et des polarisations circulaires de même sens (seconde colonne) - Projections du tenseur Raman associées au phonon de l'arsenic dans la phase tétragonale à haute température (première ligne) et orthorhombique à basse température (seconde ligne).

d'un tenseur Raman $\widetilde{\mathcal{R}}$ projeté par les polarisations de la lumière incidente $\mathbf{e}_L$ et diffusée $\mathbf{e}_D$ :

$$\chi''(\omega) \propto \left|\mathbf{e}_D^*.\widetilde{\mathcal{R}}.\mathbf{e}_L\right|^2$$

où $\widetilde{\mathcal{R}} = \left(\frac{\partial\tilde{\chi}}{\partial\mathbf{u}}\right)_0 .d\mathbf{u}$ dans le cas des phonons. Elle sonde les variations de la susceptibilité diélectrique, induites par les vibrations du réseau. Le tenseur Raman se décompose en représentations irréductibles du groupe de symétrie, données dans le tableau 4.1 et écrites avec les axes (x,y) suivant les liaisons Fe-As dans la structure tétragonale et suivant les liaisons Fe-Fe dans celle orthorhombique. Les représentations irréductibles des symétries $2E_g$ ($I4/mmm$), $B_{2g}$ et $B_{3g}$ ($Fmmm$), correspondant aux phonons planaires, ne sont pas reportées car elles ont déjà été étudiées précédemment. Nous précisons que celle de symétrie $B_{2g}$ dans la phase tétragonale ne présente pas de phonon actif en Raman.

Classiquement, le champ externe de la lumière incidente produit une polarisation électrique dans le cristal, complétement décrite par le tenseur de susceptibilité diélectrique $\chi_{ij}$, avec $i$ et $j$ décrivant les trois coordonnées de l'espace. Dans l'approximation de la réponse linéaire, la réponse Raman vient d'une polarisation électrique induite par les vibrations du réseau. Le tenseur Raman d'un phonon s'écrit comme la dérivée première du tenseur de la susceptibilité diélectrique par rapport au déplacement atomique $u$, ici associé au phonon de l'arsenic :

cobalt augmente sera discuté plus tard et sera attribué à son fort élargissement.

$$a' = \frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u}, \qquad b' = \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}$$

Il traduit donc la sensibilité de la polarisabilité électronique planaire à des fluctuations du réseau suivant l'axe $c$.

Pour remonter à la grandeur $\chi$"($\omega$), nous calculons les projections du tenseur Raman pour le mode de phonon de l'arsenic dans les configurations $B_{2g}$ et $A_{1g}$, dans les phases tétragonale et orthorhombique. Elles sont données dans le tableau 4.2. Nous nous aperçevons que le phonon de l'arsenic devient actif dans la configuration $B_{2g}$ dans la phase orthorhombique car les axes x et y deviennent inéquivalents. En effet, son intensité dans la configuration $B_{2g}$ est proportionnelle à $|\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u} - \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}|^2$ alors qu'elle est proportionnelle à $|\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u} + \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}|^2$ dans la configuration $A_{1g}$. Vu que l'intensité du phonon est du même ordre, voire plus importante dans la configuration $B_{2g}$ que $A_{1g}$ à tous les dopages, nous déduisons donc :

$$|\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u} - \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}|^2 \geq |\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u} + \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}|^2$$

Nous pouvons ainsi conclure que les éléments diagonaux du tenseur Raman du phonon de l'arsenic $\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u}$ et $\frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}$ sont différents d'au moins un facteur 10 et pourraient même avoir des signes opposés. Comme nous travaillons sur des échantillons maclés, nous ne pouvons pas distinguer les deux directions planaires x et y. Par conséquent, nous ne pouvons pas extraire lequel des éléments du tenseur Raman est particulièrement faible ou positif[6].

Une telle anisotropie planaire des éléments du tenseur Raman, d'au moins un facteur 10, semble difficilement expliquable par l'anisotropie des paramètres de maille. Comme nous l'avons vu, la distorsion orthorhombique $\delta = \frac{a-b}{a+b}$ a un maximum de 0.45% pour x = 0 et décroît de façon monotone quand la concentration en cobalt augmente (Nandi et al., 2010, Prozorov et al., 2009). La faible distorsion orthorhombique suggère $\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u} \sim \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}$ et par conséquent une intensité du phonon de l'arsenic particulièrement faible dans la configuration $B_{2g}$, comparée à la configuration $A_{1g}$ ($|\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u} - \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}|^2 \ll |\frac{\partial \chi_{xx}}{\partial u} + \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial u}|^2$). La large anisotropie planaire de la dérivée de la susceptibilité suggère que le couplage entre les électrons et le phonon de l'arsenic est très anisotrope dans le plan (x,y) sous $T_{s/N}$.

L'anisotropie planaire des propriétés électroniques du Ba-122 dopé cobalt est aussi illustrée par des mesures de résistivité sur des échantillons démaclés (Chu et al., 2010). Elles montrent que ces composés développent une large anisotropie autour de la transition magnéto-structurale, avec une résistivité le long de l'axe $b$ plus grande que celle suivant l'axe $a$, et ceci de façon persistante en dopage. Nos expériences montrent que l'anisotropie électronique transparaît aussi à travers les degrés de liberté du réseau.

### 4.4.3 Allure Fano : couplage électron-phonon

Le couplage fort entre le phonon de l'arsenic et les degrés de liberté électroniques affecte aussi sa forme de raie. Tandis que pour x = 0 le pic du phonon de l'arsenic est étroit

6. des mesures de spectroscopie infrarouge reportent des anomalies similaires pour un phonon autour de 255 $cm^{-1}$, pouvant impliquer les mêmes vibrations atomiques, et montrent qu'il est intense pour E//b, comparé au cas où E//a où il est presque éteint (Akrap et al., 2009, Nakajima et al., 2011)

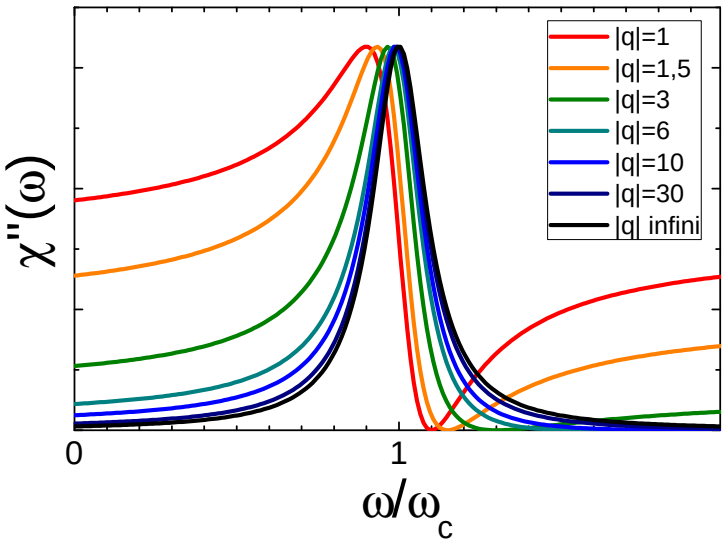



FIGURE 4.11 – Courbes simulées de réponse Raman pour un phonon d'allure Fano pour différents facteurs d'asymétrie $q < 0$. L'allure Lorentzienne est retrouvée dans la limite $|q| \to \infty$.

et relativement symétrique, il devient fortement asymétrique en dopage, contrairement aux autres phonons actifs en Raman qui sont toujours symétriques. De plus, il s'élargit significativement en dopage et son intensité diminue ainsi que sa fréquence, comme le souligne la ligne en pointillé grise à 180 cm$^{-1}$ (Fig.4.10a).

L'asymétrie d'un mode de phonon est la signature de l'interaction entre un état discret (phonon) et un large continuum d'état (électrons). L'interférence entre le niveau discret et le continuum conduit a une asymétrie dite Fano déformant le pic de phonon en un pic de résonance associé à une anti-résonance. La réponse Raman s'écrit pour un phonon d'allure Fano (Fano, 1961) :

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\frac{\gamma}{2}q^2} \frac{[q+\alpha(\omega)]^2}{1+\alpha(\omega)^2} \ , \qquad \alpha(\omega) = \frac{\omega - \omega_c}{\gamma/2}$$

où $q$ est le facteur d'asymétrie. L'allure symétrique Lorentzienne est retrouvée dans la limite q$\to$ $\infty$ et vu que, dans notre cas, l'anti-résonance est à plus haute énergie que le pic de résonance, le facteur d'asymétrie $q$ est négatif. Les paramètres $\omega_c$ et $\gamma$ représentent respectivement la fréquence et la largueur à mi-hauteur du phonon. Plus précisément, le pic de phonon présente une résonance à la fréquence $\omega_c = \omega_c^0 - \Delta\omega_R$, où $\omega_c^0$ est la fréquence du phonon en l'absence de couplage et $\Delta\omega_R$ le décalage du maximum du pic, en l'occurrence à cause du couplage électron-phonon. L'anti-résonance est décalée de $\Delta\omega_{AR}$ par rapport à $\omega_c^0$. Le décalage en fréquence du phonon $\Delta\omega_R$ est proportionnel au couplage électron-phonon $V$ au carré et à la transformée de Hilbert $R$ de la densité d'états électroniques $\rho$ :

$$\Delta\omega_R \propto V^2 R$$

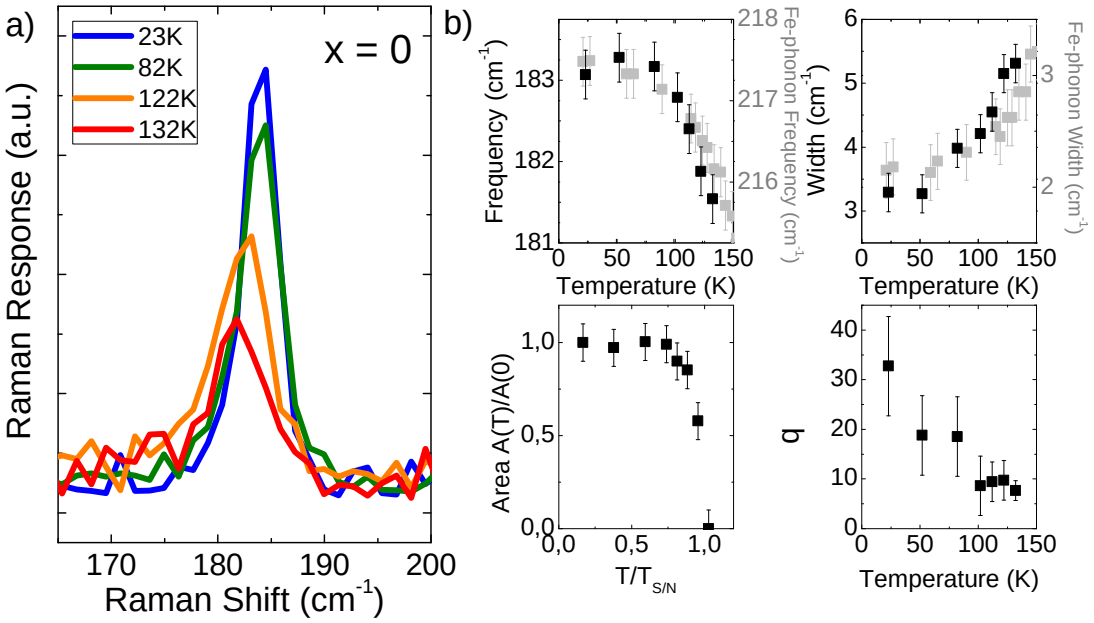



FIGURE 4.12 – a) Evolution de la réponse Raman du $BaFe_2As_2$ en fonction de la température, dans la configuration $B_{2g}$, centrée sur la fréquence du phonon de l'arsenic. Les spectres sont superposés pour mieux jauger l'évolution des grandeurs du phonon. b) Evolution de la fréquence $\omega_c$, de la largueur $\gamma$, de l'aire intégrée du pic de phonon (normalisée par sa valeur à basse température) et du facteur d'asymétrie en fonction de la température (normalisée par celle de la transition magnéto-structurale $T_{s/N}$ pour l'aire intégrée du pic). L'évolution en température de la fréquence et de la largueur du phonon de l'arsenic sont aussi superposées aux courbes du phonon du fer, représentées en gris.

tandis que $\Delta\omega_{AR} \propto V$. La largueur du phonon quant à elle est proportionnelle à $V^2$ et $\rho$ :

$$\gamma \propto V^2 \rho$$

Le facteur d'asymétrie $q$, défini par $|q|\gamma = \Delta\omega_R + \Delta\omega_{AR}$, a une dépendance en $V$ et $\rho$ plus compliquée (Klein, 1983). La figure 4.11 donne une idée de l'asymétrie d'un phonon pour différentes valeurs de $|q|$.

### Evolution en température

Nous avons ajusté le phonon de l'arsenic de nos données de la figure 4.10 avec une allure de type Fano, et extrait les paramètres $\omega_c$, $\gamma$ et $q$. Avant de s'attaquer à l'évolution en dopage qui présente les changements les plus drastiques, nous faisons une petite aparté sur la dépendance en température du phonon de l'arsenic sous la température de transition structurale (Fig.4.12). L'évolution de la fréquence et de la largueur du phonon montrent respectivement un ramolissement et un affinement sous $T_s$. Ce comportement est assez similaire au comportement du phonon du fer $B_{1g}$(Fe), même si l'effet est plus marqué sur la largueur, et peuvent donc s'expliquer de la même manière. Comme nous avons vu,

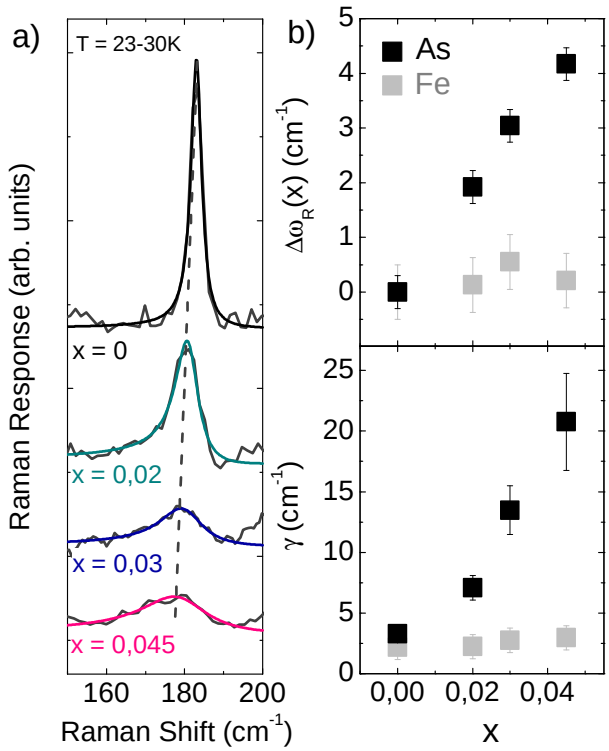



FIGURE 4.13 – a) Réponse Raman à basse température (T = 23/30K) pour les dopages x = 0, 0.02, 0.03 et 0.045, dans la configuration $B_{2g}$, centrées sur le phonon de l'arsenic, et leurs ajustements par une allure Fano. Les spectres sont translatés verticalement pour plus de clarté. b) Décalage en fréquence du pic de phonon de l'arsenic $\Delta\omega_R$ par rapport à sa fréquence à x = 0 et largueur $\gamma$ de ce phonon, en fonction du dopage. Les mêmes grandeurs sont représentées en gris pour le phonon du fer.

son aire intégrée augmente progressivement à partir de $T_{s/N}$, en raison de l'anisotropie des propriétés électroniques planaires. Même si la figure 4.12 ne reporte que le traitement de données pour x = 0, ces remarques sont aussi justifiées pour les dopages x = 0.02 et 0.045 (Fig.4.10). Ce qui est plus intéressant, c'est que l'asymétrie du phonon évolue en température : il est beaucoup plus asymétrique juste en-dessous de la transition qu'à basse température. Plus précisément, pour x = 0, $|q|$ passe d'environ 8 à 30, d'où une allure quasi-Lorentzienne à basse température, et d'environ 1.5 à 6.5 pour x = 0.02 et 0.045. Dans la mesure où l'asymétrie vient directement du couplage électron-phonon, du fait que la densité d'états électroniques au niveau de Fermi diminue avec T à cause de l'ouverture du gap SDW, on s'attend qualitativement à ce que le couplage électron-phonon diminue et par conséquent l'asymétrie aussi.

### Evolution en dopage

Pour rendre compte de l'évolution en dopage du mode de vibration impliquant les atomes d'arsenic, les réponses Raman à basse température pour ce mode et leurs ajustements d'allure Fano associés sont tracés pour les dopages x = 0, 0.02, 0.03, 0.045, dans la

figure 4.13a. A basse température, l'asymétrie du phonon, signature du couplage électron-phonon, est significativement plus importante pour x = 0.02, 0.03 et 0.045 ($|q| = 6.5$) que pour x = 0 ($|q| = 30$). Aussi, le pic de résonance du mode de phonon se décale de plus en plus avec le dopage, comme le souligne la ligne en pointillé grise de la figure 4.13a. Comparativement, le phonon du fer se superpose bien en fréquence pour ces dopages et ne présente pas de décalage hors des barres d'erreurs. Nous traçons le décalage en fréquence du phonon de l'arsenic en fonction du dopage $\Delta\omega_R$(x). Nous prenons comme origine de fréquence sans couplage électron-phonon la fréquence à x = 0 ($\omega_c^0 = 183$ cm$^{-1}$), vu que son allure est quasi-Lorentzienne à ce dopage[7] (Fig.4.13b). Le phonon se décale d'environ 4 cm$^{-1}$ entre x = 0 et 0.045. Un comportement similaire a été reporté dans le composé SmFeAsO (Le Tacon et al., 2009). Une telle amplitude de variation en fréquence ne peut pas être induite par les seuls effets structuraux, vu que le paramètre de maille $c$ décroît de seulement 0.2% entre les dopages 0 et 0.045 (Ni et al., 2008), ce qui conduirait à un ramolissement de l'ordre de 0.8 cm$^{-1}$ (Chauvière et al., 2009). Il est nécessaire de prendre en compte le couplage du phonon avec le continuum électronique, comme suggéré par son allure Fano, pour rendre compte d'une telle renormalisation de l'énergie du phonon. De même, le phonon s'élargit significativement en dopage, de 3.3 à environ 20 cm$^{-1}$ entre x = 0 et 0.045, contrastant avec le comportement du phonon du fer (Fig.4.13b). Nous ne détectons plus de trace visible du phonon de l'arsenic aux dopages supérieurs, quelles que soient la température et la configuration sondée (Fig.4.10a). Nous attribuons cette diminution de l'intensité en dopage à la diminution drastique de son temps de vie conduisant à un élargissement tel que le phonon n'apparaît plus sur nos spectres.

Nous observons donc que $\Delta\omega_R$ et $\gamma$ augmentent parallélement et significativement en x. Pour expliquer cette même tendance, nous avons les relations $\Delta\omega_R \propto V^2R$ et $\gamma \propto V^2\rho$. Malheureusement, il n'existe pas de lien simple entre $R$ et $\rho$, qui représentent la partie réelle et imaginaire de la fonction de Green électronique non-perturbée, $G(\omega) = -R(\omega) + i\rho(\omega)$, et qui sont alors reliés par les relations de Kramers-Krönig (Klein, 1983). En tout cas, ces observations en dopage pour $\Delta\omega_R$,$\gamma$ et aussi $q$ sont cohérentes avec l'augmentation en dopage de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Celle-ci serait due à une combinaison des effets de réduction de l'amplitude du gap SDW et des changements dans la topologie de la surface de Fermi, ou transitions de Lifschitz (Fernandes and Schmalian, 2010b, Liu et al., 2010). Cette augmentation en dopage du poids spectral des excitations électroniques à basse température renforcerait le couplage électron-phonon d'où l'amplification de l'asymétrie et du décalage en fréquence et la diminution du temps de vie du phonon.

### 4.4.4 Interaction spin-phonon-électron

Pour comprendre l'intégralité du comportement du phonon optique de l'arsenic à travers la transition magnéto-structurale, les variations structurales seules sont insuffisantes. On a ainsi mis en évidence un couplage spin-phonon (anomalie en température à la transition), un fort couplage électron-phonon (allure Fano) et une anisotropie des excitations

7. cette approximation n'influe pas sur la discussion dans la mesure où elle ne fait qu'introduire une faible barre d'erreur sur l'origine de la courbe $\Delta\omega_R$(x).

électroniques planaires[8] (règles de sélection). Ceci souligne son extrême sensibilité aux degrés de liberté électroniques et magnétiques sous-jacents. Ceci abonde dans le sens de calculs théoriques et de mesures de dispersion de phonons par diffusion de rayons X entre autre, montrant que sa fréquence dépend fortement du moment magnétique du fer (Zbiri et al., 2010, Reznik et al., 2009, Mittal et al., 2009, Hahn et al., 2009). En plus du couplage spin-phonon conventionnel qui décale la fréquence du phonon, la constante de couplage électron-phonon est amplifiée dans la phase magnétique (Boeri et al., 2010, Yndurain and Soler, 2009). Ces effets sont particulièrement forts pour les vibrations hors-plan des atomes d'arsenic. Ces arguments peuvent alimenter le débat sur l'influence de la hauteur de la position de l'arsenic par rapport au plan des atomes de fer, où des travaux théoriques notamment cherchent à unifier la description de la famille des supraconducteurs à base de fer grâce à ce paramètre clé (Calderón et al., 2009, Kuroki et al., 2009). L'étude globale des excitations phononiques dans les pnictures de fer semble converger vers l'idée forte que l'impact du magnétisme sur celles-ci est non négligeable dans les systèmes 122 (Chauvière et al., 2009, Zbiri et al., 2010), 1111 et 1111-F (Le Tacon et al., 2009, Zbiri et al., 2010) et 11 (Gnezdilov et al., 2011).

Notre étude des phonons à travers la transition magnéto-structurale révèle la forte intrication des excitations structurales, magnétiques et électroniques. La forte anisotropie planaire des propriétés du système se retrouve donc à tous ces niveaux, grâce au couplage spin-phonon-électron. L'implication dans la physique des pnictures de fer de chacun des effets de vibration du réseau, de fluctuations de spin, de fluctuations de charges devient donc particulièrement difficile à distinguer de par leur forte intrication. C'est peut être une des raisons pour laquelle aucune de ces origines n'est complétement exclue pour l'instant pour expliquer le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique.

Nous ouvrons cette discussion avec l'idée qu'un ordre orbital pourrait être à l'origine de la transition magnéto-structurale (Lv et al., 2010). Dans ce cas, la différence macroscopique d'occupation des orbitales $d_{xz}$ et $d_{yz}$ pourrait changer la nature des liaisons Fe-As et induire de fortes modifications dans les vibrations atomiques en accentuant leur anisotropie planaire (Akrap et al., 2009). Malheureusement, les calculs ne reportent pas l'impact d'un tel ordre orbital sur les degrés de liberté structuraux.

8. ou plus exactement, une anisotropie du tenseur de la susceptibilité diélectrique, qui est directement liée à l'anisotropie des degrés de liberté électroniques dans la phase SDW.

# Chapitre 5

# Le continuum électronique à travers la transition magnéto-structurale

Alors que le couplage électron-phonon ne semble pas être suffisant pour comprendre le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique dans les pnictures de fer (Boeri et al., 2008), la connexion entre les ordres magnétique (SDW) et supraconducteur (SC) apparaît elle comme étant cruciale dans ces systèmes. Ceci est illustré dans le diagramme de phase où l'apparition de la supraconductivité en dopage intervient avec la disparition du magnétisme et où les ordres SDW et SC présentent une phase de coexistence à l'échelle atomique. Nous cherchons donc à caractériser le lien entre les paramètres d'ordre des transitions de phase SDW et SC, en caractérisant d'abord l'ordre SDW seul.

L'étude du continuum Raman à travers la transition magnéto-structurale donne directement accès à l'évolution des excitations électroniques dans la formation de l'ordre magnétique d'onde de densité de spin (SDW). La principale observation est une réorganisation importante sur une large gamme spectrale des excitations électroniques due à l'ordre magnétique, au travers de laquelle nous discutons du mécanisme de la transition magnétique. De façon annexe, à basse énergie, le continuum électronique montre l'apparition d'un pic quasi-élastique autour de $T_{s/N}$, discuté en terme de fluctuations de l'énergie magnétique. Nous commençons par étudier cet effet à basse énergie, avant d'élargir la gamme spectrale étudiée.

## 5.1 Pic quasi-élastique

### 5.1.1 Composé non-dopé

Pour décrire l'impact de la transition magnéto-structurale sur le continuum électronique Raman à basse énergie, nous commençons par reporter sa dépendance en température pour le composé non-dopé (Fig.5.1a). Dans cette étude, nous prenons le parti de représenter l'intensité Raman, c'est-à-dire les mesures brutes non corrigées du facteur de Bose, essentiellement pour des raisons de clarté. Mais l'effet de la température sera pris en compte dans le traitement des données. L'intensité Raman est alors reportée entre 0 et 200 $cm^{-1}$ dans les configurations ($B_{2g}$,$E_g$) et ($B_{1g}$,$E_g$), qui sont des configurations pour

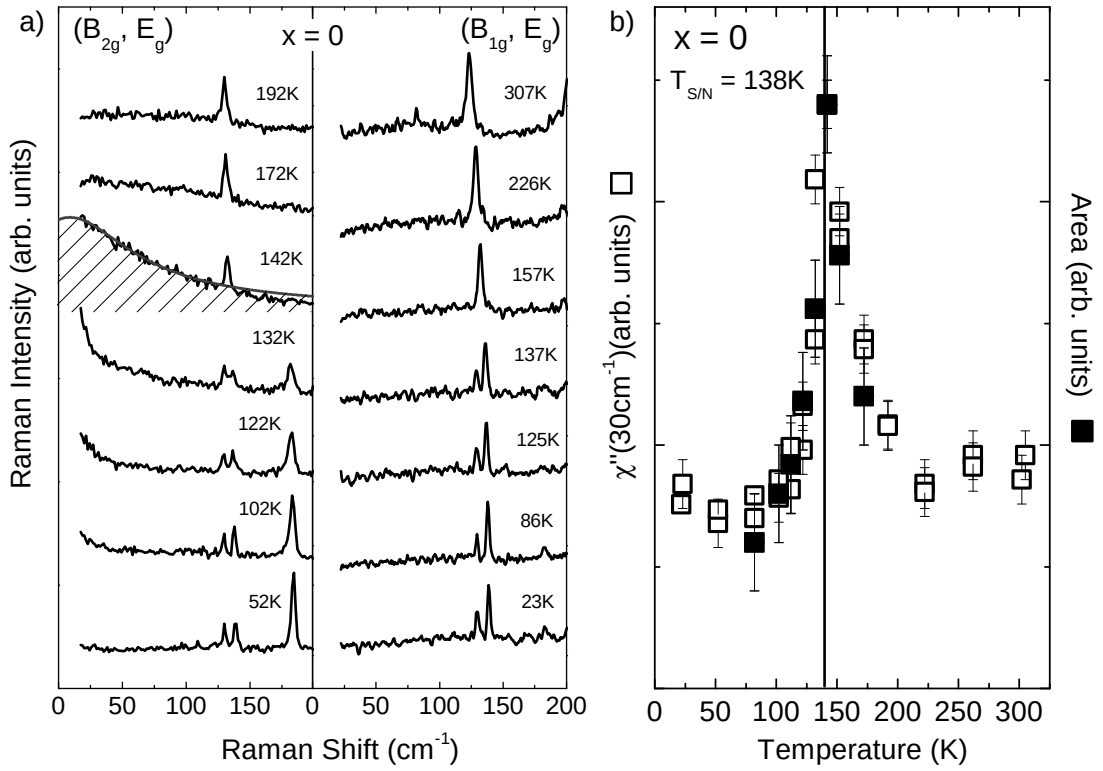



FIGURE 5.1 – a) Evolution en température de l'intensité Raman à basse fréquence pour le composé non-dopé dans les configurations ($B_{2g}$,$E_g$) et ($B_{1g}$,$E_g$). Les spectres sont translatés verticalement pour plus de clarté. b) Réponse Raman à 30 $cm^{-1}$ (carrés vides) et aire du pic quasi-élastique (carrés pleins), mesurées pour x = 0 dans la configuration ($B_{2g}$,$E_g$), en fonction de la température. La ligne verticale noire indique la température de transition magnéto-structurale.

lesquelles la polarisation incidente rectiligne horizontale a une composante finie sur l'axe $c$ et telles que $\mathbf{e}_L$ et $\mathbf{e}_D$ sont croisées suivant les axes Fe-As (cas $B_{2g}$) et Fe-Fe (cas $B_{1g}$).

En plus des anomalies de phonons qui ont déjà été discutées et qui peuvent servir de repère pour situer la transition magnéto-structurale, nous observons l'augmentation du signal Raman à basse énergie quand on s'approche de la température $T_{s/N}$ dans la configuration ($B_{2g}$,$E_g$). Quand le système est refroidi, l'augmentation du signal à basse fréquence prend de plus en plus d'ampleur jusqu'à $T_{s/N}$ et semble s'étaler assez loin en fréquence, tandis que dès que l'on passe sous $T_{s/N}$, le signal n'est plus affecté qu'aux basses fréquences et redescend progressivement. Cette signature, soulignée par les hachures noires sur la figure 5.1a, correspond à un pic quasi-élastique dont l'intensité et la largueur varie en température. La présence d'un pic centrée sur le décalage Raman $\omega = 0$ apparaît plus clairement quand on se représente l'intensité Raman anti-Stokes, qui est la symétrique par rapport à l'axe des abscisses de l'intensité Stokes (modulo un facteur de population thermique), ce qui rappelle que la remontée du signal est de chaque côté de l'axe des abscisses. Nous notons que cette remontée à basse fréquence de l'intensité Raman n'apparaît pas dans la configuration ($B_{1g}$,$E_g$) (Fig.5.1a). De même, des mesures reportant des

résultats similaires n'observent pas de composante quasi-élastique dans la configuration $A_{1g}$ (Sugai et al., 2010b). Ceci signifie que le pic quasi-élastique est fortement polarisé et a la symétrie $B_{2g}$ (dans la structure tétragonale).

Pour extraire les grandeurs caractéristiques du pic quasi-élastique observé dans l'intensité Raman, nous l'ajustons de façon standard par un pic Lorentzien centré sur zéro de largueur à mi-hauteur $\gamma$, modulé par le facteur de Bose et un terme linéaire :

$$I(\omega) \propto (1 + n(\omega, T)).\omega \frac{\gamma/2}{\omega^2 + (\gamma/2)^2} \tag{5.1}$$

Nous remarquons que ce pic quasi-élastique dans l'*intensité* Raman ne va pas à l'encontre du fait que la *réponse* Raman est impaire et donc que $\chi''(0) = 0$. Nous représentons l'aire du pic Lorentzien en fonction de la température pour le composé parent (Fig.5.1b). Parallélement, nous relevons l'amplitude de la réponse Raman à basse fréquence $\chi$"(30cm$^{-1}$) en fonction de la température. Ces deux façons de faire ressortir l'augmentation du signal à basse fréquence autour de la température de transition sont normalisées au même maximum. Nous voyons bien que le pic quasi-élastique est maximum à la température de transition $T_{s/N}$ (Fig.5.1b). En ce qui concerne la largueur du pic quasi-élastique, elle est inversement proportionnelle au temps de relaxation du processus conduisant à ce pic. Il est difficile de se prononcer sur son évolution en température car nous ne descendons pas à suffisamment basse fréquence [1].

### 5.1.2 Evolution en dopage

La contribution quasi-élastique observée à dopage nul se retrouve en dopage et suit la disparition du magnétisme. La figure 5.2a rapporte les dépendances en température des courbes d'intensité Raman dans la configuration ($B_{2g}$,$E_g$) pour les dopages x = 0, 0.02, 0.03, 0.045, 0.055, 0.06, 0.065, 0.075, et 0.1, décrivant une grande partie du diagramme de phase. Certaines présentent une augmentation systématique du continuum Raman à basse fréquence, soulignée par des zones hachurées à la température où l'effet est maximal, qui semble se situer autour de la transition magnéto-structurale. Le dopage optimal x = 0.065, pour lequel aucune transition magnéto-structurale n'est observée au-dessus de $T_c$, présente aussi une augmentation du signal à basse fréquence. Par contre, pour les dopages supérieurs du côté sur-dopé (x = 0.075 et 0.1), aucune augmentation significative laissant à penser à la présence d'une composante quasi-élastique n'est observée.

De la même manière qu'à dopage nul, les données ont été ajustées avec une allure de contribution quasi-élastique Lorentzienne, modulée par le facteur de Bose et un terme linéaire. En plus de l'aire de ce pic, nous représentons l'amplitude de la réponse Raman à basse fréquence $\chi$"(30cm$^{-1}$) en fonction de la température (Fig.5.2b). Pour chaque dopage, ces deux grandeurs sont normalisées à leur maximum. Par contre, la comparaison de l'amplitude des variations d'un dopage à un autre est plus délicate. En effet, vu le fort impact de la qualité de la surface des échantillons sur ces faibles signaux, la présence d'une composante continue plus ou moins importante dans les spectres n'est pas contrôlable

1. dans notre cas, on ne peut pas exclure la possibilité que le pic quasi-élastique devienne suffisamment fin pour qu'on ne puisse plus le mesurer.

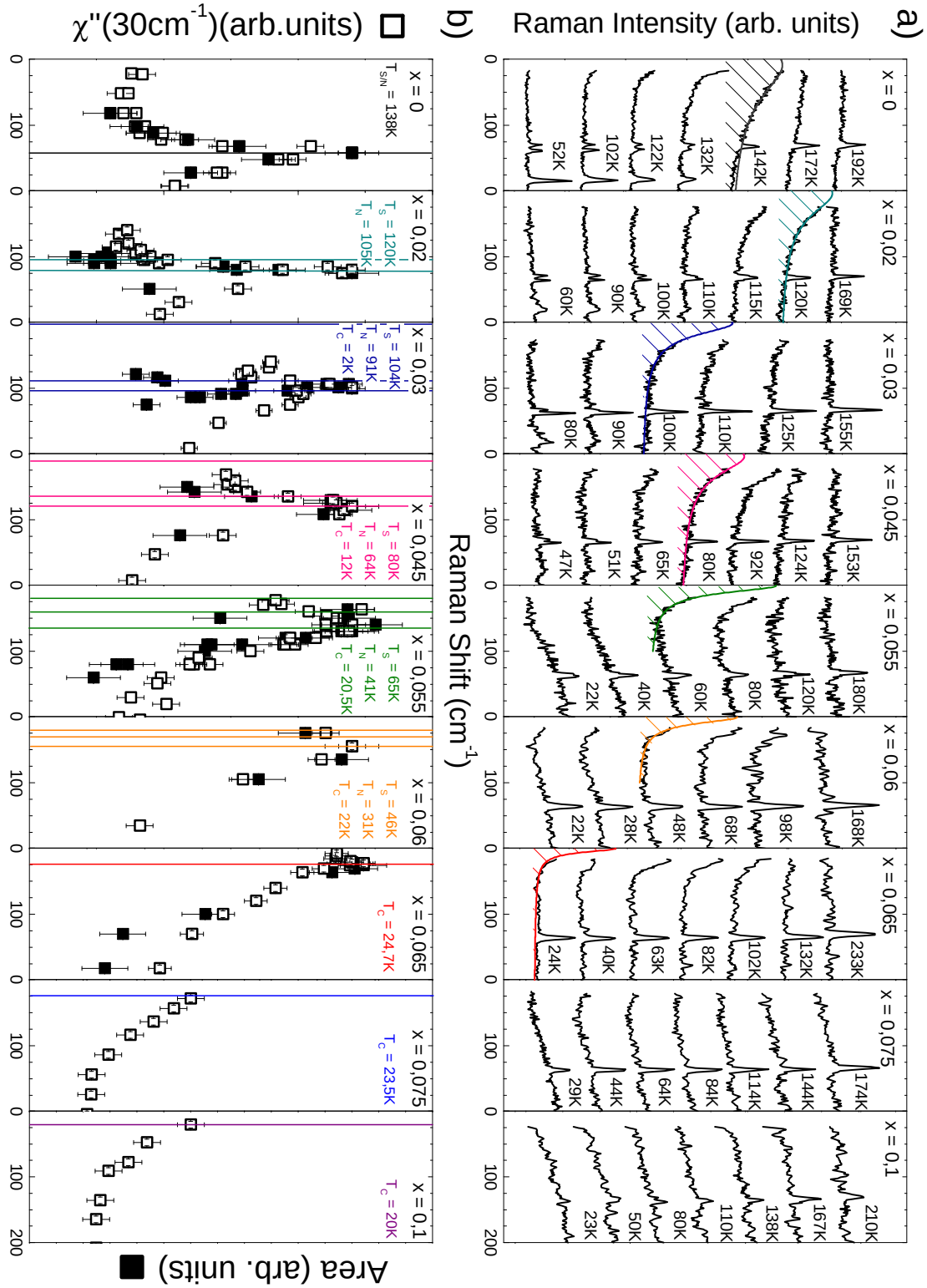



FIGURE 5.2 – a) Dépendances en température de l'intensité Raman pour les dopages x = 0, 0.02, 0.03, 0.045, 0.055, 0.06, 0.065, 0.075, et 0.1 dans la configuration ($B_{2g}$,$E_g$). Les spectres sont translatés verticalement pour plus de clarté. b) Réponse Raman à 30 $cm^{-1}$ (carrés vides) et aire du pic quasi-élastique (carrés pleins), mesurées pour les mêmes dopages dans la configuration ($B_{2g}$, $E_g$), en fonction de la température. Les lignes verticales indiquent les températures de transition de phase.

et empêche une comparaison quantitative du continuum électronique d'une mesure à l'autre. On ne peut alors que dégager une même tendance d'augmentation du signal à basse fréquence mais pas en faire une analyse quantitative. Dans cette limite, nous avons normalisé les données au même maximum pour chaque dopage. Cependant, pour les dopages x = 0.075 et 0.1, dans la mesure où l'augmentation du signal ne suggère pas la présence d'un pic quasi-élastique, l'amplitude des variations doit être plus petite et c'est pour cela nous avons pris le parti de représenter $\chi$"(30cm$^{-1}$) sur des échelles deux fois plus petites que pour les autres dopages.

Dans la lecture de ces courbes, il faut aussi se méfier de certains effets qui ont un impact sur le continuum électronique et qui peuvent se combiner à cette contribution quasi-élastique. Comme nous le verrons plus tard, l'ouverture d'un gap d'onde de densité de spin au niveau de Fermi dans l'état magnétique implique une redistribution des excitations électroniques et alors une déplétion à basse énergie dans les spectres de diffusion Raman. Ceci peut induire une surestimation de la diminution de $\chi$"(30cm$^{-1}$) sous la transition, mais n'empêche pas la diminution progressive de la contribution quasi-élastique. Aussi, il faut prendre en compte la métallicité des supraconducteurs à base de fer. Le calcul de l'intensité Raman dans le modèle de Drude donne une contribution quasi-élastique de la même allure que celle donnée dans l'équation 5.1. La largueur de cette composante de Drude est inversement proportionnelle au temps de vie $\tau$, qui représente le temps moyen qui s'écoule entre deux collisions d'un électron avec une impureté. En terme de réponse Raman, ceci donne une contribution supplémentaire à basse énergie dont la pente varie avec $\tau$ (Blanc, 2011). Ainsi, quand un métal est refroidi, on observe une legère augmentation de la pente de la réponse Raman à basse énergie due à l'augmentation du temps moyen entre les collisions par la baisse de l'agitation thermique. Ceci peut expliquer que $\chi$"(30cm$^{-1}$) à basse température ne retombe pas forcément jusqu'à la valeur de la température ambiante mais peut montrer une composante supplémentaire venant de la composante de Drude.

Comme le montre la figure 5.2b, l'apparition et la disparition du pic quasi-élastique sont intrinséquement liées à la transition magnéto-structurale : elles suivent $T_{s/N}$ en intervenant à de plus en plus basses températures. Il est difficile de dire à quelle température le pic diverge, même s'il semble maximal plutôt à la température de transition structurale que magnétique. L'incertitude sur l'échauffement laser ne nous permet pas d'être plus précis.

### 5.1.3 Fluctuations de la densité d'énergie

Nous observons donc une composante quasi-élastique fortement polarisée dans le spectre de diffusion Raman à basse fréquence qui augmente fortement au voisinage de la température de transition magnéto-structurale. Des résultats similaires sont reportés pour les composés $BaFe_2As_2$ (Sugai et al., 2010b) et $SrFe_2As_2$ (Choi et al., 2010). Ce type de comportement a déjà été observé dans beaucoup de systèmes magnétiques comme les isolants magnétiques, souvent de basse dimension, dans lesquels on s'attend à de fortes fluctuations de spin ($KNiF_3$ (Lyons and Fleury, 1982), $FePS_3$ (Sekine et al., 1990), $KCuF_3$ (Yamada and Onda, 1994), voir la revue (Lemmens et al., 2003)). L'origine de la com-

posante élastique est alors interprétée comme de la diffusion due à des fluctuations de la densité d'énergie magnétique, dont l'intensité tend à diverger à la température de Néel $T_N$.

De manière générale, lorsqu'un système magnétique est légèrement couplé au réseau, son énergie n'est pas constante mais fluctue autour d'une valeur moyenne déterminée par la température du réseau. Ceci induit des variations dans la structure locale du système de spin via le couplage spin-phonon, qui augmente alors le poids spectral des fluctuations de spin. Les fluctuations magnétiques seraient alors favorisées par le couplage spin-phonon, comme par la basse dimensionnalité du système (respectivement illustrés par les anomalies de phonon et la structure en couches des pnictures de fer alors plutôt bidimensionnels).

Au cours d'un processus inélastique faisant intervenir les fluctuations de l'énergie magnétique, la lumière diffusée est issue du couplage de la lumière incidente avec une quantité, ici couplée à ces fluctuations [2]. Des calculs théoriques montrent alors que les fluctuations de la densité d'énergie magnétique donnent une contribution non-nulle à la diffusion de la lumière de la forme (Halley, 1978, Reiter, 1976, Sekine et al., 1990) :

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle E(\mathbf{q},t)E^*(-\mathbf{q},0)\rangle e^{-i\omega t}dt \propto (1+n(\omega,T)).\omega\frac{\gamma/2}{\omega^2+(\gamma/2)^2}$$

où E($\mathbf{q}$,t) est la densité d'énergie magnétique, $\mathbf{q}$ est le vecteur d'onde transféré au système au cours du processus de diffusion Raman et $n(\omega,T) = 1/(e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1)$ le facteur de Bose. Le processus de diffusion par des paires de fluctuations de spin aurait un temps de vie inversement proportionnel à $\gamma$ assimilable au temps de relaxation de spin sur le réseau. Ce processus donne une contribution d'autant plus intense que les fluctuations sont importantes. L'augmentation des fluctuations magnétiques au voisinage de la température de Néel explique que la contribution de diffusion quasi-élastique soit maximale à la transition. Aussi, cette contribution répond à des règles de sélection et n'apparaît que dans les configurations de polarisations qui autorisent le couplage avec le système magnétique. Dans notre cas, le couplage de la lumière avec les degrés de spin ne serait autorisé que dans la symétrie $B_{2g}$ tétragonale, ce qui serait à priori difficile à expliquer dans cette théorie, qui prévoit une contribution dominante en configuration parallèle (Reiter, 1976).

Plus généralement, la présence de fluctuations de densité d'énergie peut donner naissance à une contribution de diffusion quasi-élastique. Au-delà de l'interprétation par les fluctuations magnétiques, nous pouvons aussi considérer directement une origine structurale. En présence d'une transition structurale, des fluctuations de densité de l'énergie vibrationnelle pourraient aussi donner naissance au même genre de contribution quasi-élastique, qui serait maximale à $T_s$ (Cowley and Coombs, 1973). Cependant, la confirmation par des mesures de neutrons de la présence de fluctuations de spin à basse énergie [3] au-dessus de $T_{s/N}$ et maximales à $T_{s/N}$, qui persistent en dopage (Li et al., 2010, Christianson et al., 2009, Lumsden and Christianson, 2010) favorise l'origine magnétique, d'autant plus qu'elles suivent la même dépendance en température que la composante quasi-élastique dans Ba-122 (Matan et al., 2009, Wilson et al., 2010). Un autre scénario pourrait impliquer

2. dans la diffusion Raman, la lumière ne se couple directement qu'aux électrons

3. ce qui suggère une transition du second ordre par opposition au cas d'une transition du premier ordre, pour laquelle on ne s'attend pas à de fortes fluctuations de spin.

des domaines magnétiques fluctuants. Le système présenterait des domaines magnétiques maclés et en opposition de phase dont les frontières dynamiques pourraient retourner le spin des atomes de fer à leur passage. Cette dynamique de spin pourrait donner naissance au pic quasi-élastique observé (Mazin and Johannes, 2008).

Nous comprenons donc cette contribution quasi-élastique comme la signature de fluctuations d'énergie magnétique. Elle commençent à apparaître et à affecter le signal au moins 50K au-dessus de $T_{s/N}$ et disparaissent sur environ 20K à partir de leur maximum, en tout cas pour les dopages jusqu'à x = 0.045. Pour les dopages supérieurs x = 0.055 et 0.06, la différence de température entre $T_{s/N}$ et $T_c$ est telle que les fluctuations de spin ont à peine disparu, voire sont encore un peu présentes, quand le système passe dans l'état supraconducteur. Ce qui est le plus remarquable, c'est qu'au dopage optimal x = 0.065 la contribution quasi-élastique ne fait qu'augmenter jusqu'à la température de transition supraconductrice et est toujours clairement présente à cette température (Fig.5.2). Les fluctuations d'énergie magnétique seraient alors maximales à $T_c$ pour ce dopage.

Le dopage optimal correspond donc au point du diagramme de phase où la transition magnéto-structurale disparaît, la température critique supraconductrice est maximale et les fluctuations magnétiques pourraient être maximales. L'idée que la supraconductivité serait défavorisée par un ordre magnétique mais favorisée par les fluctuations magnétiques en ressort. Celle-ci se retrouve dans l'asymétrie du dôme supraconducteur qui montre une chute de $T_c$ beaucoup plus rapide du côté sous-dopé, où il y a l'ordre SDW. Ceci conduit vers la possible existence d'un point critique quantique à ce dopage. Le système présenterait une transition de phase quantique d'un état magnétique à paramagnétique à température nulle induite par le dopage x, gouvernée par les fluctuations du paramètre d'ordre magnétique (Abrahams and Si, 2011,Löhneysen et al., 2007).

## 5.2 Redistribution du poids spectral des excitations électroniques

### 5.2.1 Ouverture du gap SDW

Nous focalisons maintenant notre attention sur le continuum électronique Raman, qui correspond aux excitations de paires électron-trou autour du niveau de Fermi, sur de beaucoup plus larges gammes d'énergie. La dépendance en température de la réponse Raman $\chi''(\omega) \sim [1 + n(\omega, T)]^{-1}.I(\omega)$ (et non plus de l'intensité Raman $I(\omega)$), pour le composé parent $BaFe_2As_2$, est reportée sur la figure 5.3, pour des décalages Raman jusqu'à 900 $cm^{-1}$ ($\sim$ 110 meV). Cette échelle correspond à une gamme spectrale de mesure en utilisant le réseau 600 traits/mm du spectromètre. Nous avons choisi une fente d'entrée de 300 $\mu$m, d'où une résolution de l'ordre de 9 $cm^{-1}$. La configuration de polarisation lumineuse utilisée ici est celle notée ($B_{2g}$, $E_g$). Nous avons comparé les dépendances en température des spectres Raman dans la configuration ($B_{2g}$, $E_g$) et $B_{2g}$ pure, et l'allure globale des spectres est complétement similaire, mis à part une fuite des phonons $E_g$. Le fait de sonder une composante $E_g$ n'a donc aucun impact sur l'allure et l'évolution du continuum électronique en température et nous l'omettons pour alléger les notations

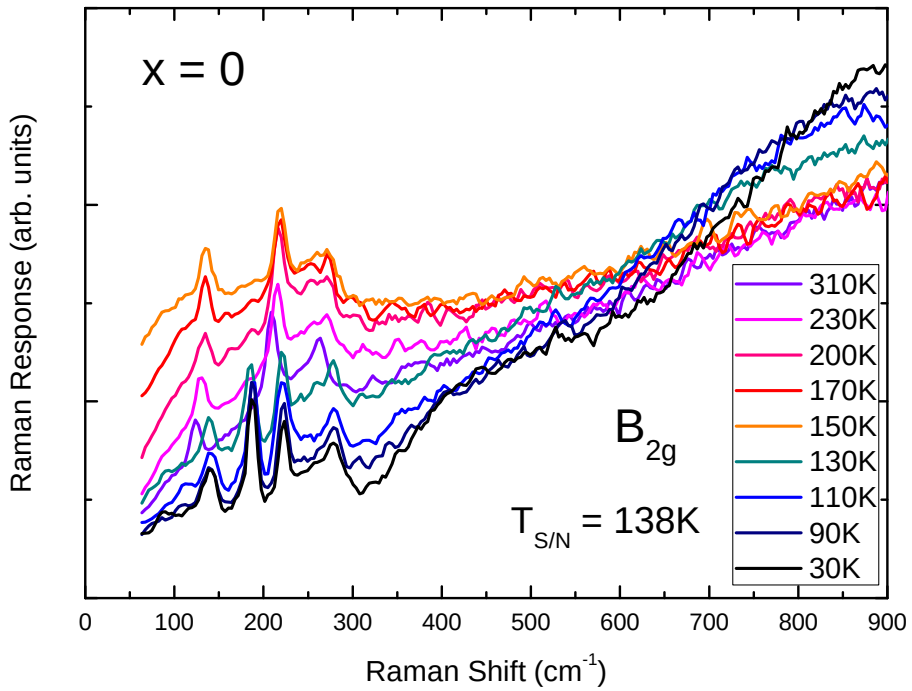



FIGURE 5.3 – Dépendance en température de la réponse Raman du composé non dopé $BaFe_2As_2$ dans la configuration $B_{2g}$, montrant un transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies à travers la transition magnéto-structurale.

dans cette étude. Nous avons quand même fait le choix de représenter les spectres avec les phonons $E_g$ car ils présentent un meilleur rapport signal sur bruit [4].

Les spectres de la figure 5.3 montrent des pics relativement étroits associées aux modes de phonons optiques de centre de zone, que nous avons déjà étudiés. Le dédoublement du phonon $E_g$ de basse énergie n'est pas résolu ici. Il reste une faible contribution du phonon du fer autour de 210 $cm^{-1}$ dans cette configuration à cause d'une petite désorientation du cristal. Les modes de phonons siègent sur un continuum Raman très dépendant de la température. Au-dessus de la température de transition magnéto-structurale, la pente du signal augmente à basse fréquence ce qui est caractéristique de la présence d'un pic de contribution quasi-élastique dans l'intensité Raman, comme il vient d'être discuté. Juste en-dessous de la température de transition magnéto-structurale, le pic quasi-élastique disparaît et ce qui ressort particulièrement, c'est la perte significative des excitations de basse énergie, accompagnée d'un transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies. La déplétion à basse énergie dans cette configuration est en accord avec les données de Sugai et al. (Sugai et al., 2010b).

Cette redistribution de poids spectral traduit la perte des excitations de paires électron-trou à basse énergie au profit de transitions électroniques à plus haute énergie. Elle est la signature de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi, associé ici à l'onde de densité

4. dans la configuration où l'angle d'incidence est à quasi-Brewster, la lumière pénètre mieux dans le volume du cristal pour une polarisation horizontale dans le plan d'incidence, de coefficient de réflexion faible, que pour une polarisation verticale.

de spin SDW. De façon générale, la transition de phase dans laquelle s'établit l'ordre magnétique brise la symétrie par renversement du temps et fait tomber le système dans un état plus ordonné et plus favorable énergétiquement. Dans le cas SDW, la dispersion électronique présente un gap au niveau de Fermi et empêche l'excitation de paires électron-trou d'énergie inférieure à ce gap. Bien que le transfert de poids spectral soit attendu qualitativement lors de l'ouverture d'un gap dans le spectre des excitations électroniques, nous soulignons qu'il n'y a aucune règle de somme formelle simple associée à la réponse Raman, comme c'est le cas de la conductivité optique (Freericks et al., 2005). Ceci vient du fait que la réponse Raman est une fonction réponse effective et non la véritable fonction réponse densité-densité. De plus, la redistribution de poids spectral semble structurée autour d'un point isobestique situé autour de 600-650 $cm^{-1}$. La présence d'un point isobestique implique un faible voir aucun décalage en énergie du gap SDW sous $T_N$. Ceci pourrait être l'effet de fortes corrélations électroniques (Nakajima et al., 2010). Des observations expérimentales de transfert de poids spectral assez similaires sont reportées dans des sytèmes comme $SmB_6$ et FeSi, mais sont plutôt discutées dans le cadre d'une transition métal-isolant paramagnétique (Freericks et al., 2001).

### 5.2.2 Mesures des dépendances en symétrie et en dopage

Il apparaît clairement sur la figure 5.3 que la réponse Raman électronique est affectée par la transition SDW à des énergies supérieures à 900 $cm^{-1}$. Nous avons donc étudié sa dépendance en symétrie et en dopage sur une plus grande gamme d'énergie. Nous avons fait des mesures jusqu'à 1600 $cm^{-1}$, c'est-à-dire 200 meV, pour les dopages x = 0, 0.02 (en utilisant plusieurs plages spectrales) et jusqu'à 600 $cm^{-1}$ pour x = 0.045, dont la dépendance en température n'est significative qu'à basse énergie. Les réponses Raman sont reportées pour quatre températures différentes : à haute température, juste au-dessus de la transition magnétique, juste en-dessous et à basse température (respectivement les courbes rouges, oranges, vertes et bleues dans la figure 5.4). Un soin spécial a été pris pour maintenir les mêmes conditions expérimentales durant une expérience de dépendance en température. Les spectres se recouvrent bien et nous les avons normalisés à haute fréquence par des facteurs de moins de 10% du signal, à dopage donné. Vu qu'il est délicat de comparer les continuum électroniques entre des séries de mesures différentes, nous avons choisi de normaliser les spectres à la même valeur à 1600 $cm^{-1}$ ou 600 $cm^{-1}$, (des facteurs de moins de 20% du signal ont été nécessaires).

Les configurations de polarisations lumineuses ($\mathbf{e}_L$,$\mathbf{e}_D$) indiquées font référence une fois de plus à la symétrie sondée dans la phase tétragonale ($I4/mmm$)[5] $B_{2g}$, $A_{1g}$ et $B_{1g}$. Dans la phase orthorhombique ($Fmmm$), les représentations $B_{2g}$ et $A_{1g}$ deviennent la représentation $A_g$. La réponse Raman dans chaque configuration est proportionnelle au carré de la projection du tenseur Raman par les polarisations lumineuses. La projection résultante dans les deux phases, tétragonale et orthorhombique, se transforme comme $x^2-y^2$ dans la configuration $B_{2g}$, $x^2+y^2$ dans la configuration $A_{1g}$, et $xy$ dans la configuration

5. ($\mathbf{e}_L$,$\mathbf{e}_D$) sont croisées suivant les liaisons Fe-As en $B_{2g}$, croisées suivant les liaisons Fe-Fe en $B_{1g}$, circulaires gauche-gauche (ou droite-droite) en $A_{1g}$ et parallèles suivant les liaisons Fe-As en ($A_{1g}$+$B_{1g}$). Dans cette dernière, les symétries $A_{1g}$ et $B_{1g}$ sont pleinement sondées et à poids égal.

$B_{1g}$, où (x,y) sont les axes de la base orthorhombique suivant les liaisons fer-fer. La symétrie des excitations sondée est bien toujours la même pour une configuration donnée, et ce sont ces symétries que nous discuterons.

L'évolution du continuum électronique Raman global à travers la transition magnéto-structurale concerne essentiellement les fréquences inférieures à 1600 $cm^{-1}$ (Fig.5.4). Au-delà, les spectres ne semblent plus montrer de changement significatif. Nous n'avons pas fait de mesures à beaucoup plus haute énergie, même si une étude y reporte la présence d'un pic large autour de 2200 $cm^{-1}$ peu dépendant en température, qui a été interprété comme une excitation double magnon (Sugai et al., 2010b). Pour le composé non dopé $BaFe_2As_2$, la perte de poids spectral à basse énergie à travers la transition magnétique est vue dans toutes les symétries étudiées. La déplétion est accompagnée d'un pic à environ 900 $cm^{-1}$ seulement dans la configuration $B_{2g}$. En dopage, la déplétion faiblit progressivement et est de moins en moins visible. Elle se déplace vers les plus basses énergies et le pic $B_{2g}$ n'est plus présent. Pour x = 0.045, l'effet de la déplétion est observé seulement dans la configuration $B_{2g}$.

Pour mettre en valeur l'impact de la transition magnétique sur la réponse Raman, nous avons tracé la soustraction entre $\chi$" à basse température, sous la transition magnétique (T = 30K) et $\chi$" à haute température juste au-dessus de la transition (T = 150, 120 et 70K pour x = 0, 0.02 et 0.045) dans la figure 5.5. Il faut prendre des précautions sur la signification de cette soustraction dans la symétrie $B_{2g}$ car, comme nous l'avons déjà vu, elle présente une contribution quasi-élastique à basse énergie au-dessus de la transition magnéto-structurale qui affecte les spectres jusqu'à approximativement 300 $cm^{-1}$. Pour s'affranchir de l'effet de cette composante, nous avons aussi tracé la soustraction de $\chi$" à basse température avec les spectres à plus haute température, pour lesquels la contribution quasi-élastique est négligeable (T = 230, 200K et 140K pour x = 0, 0.02, 0.045).

La figure 5.5 résume les résultats de ces soustractions et montre l'impact de l'ouverture du gap SDW sur la réponse Raman électronique dans les symétries $B_{2g}$, $B_{1g}$ et $A_{1g}$, pour les dopages x = 0, 0.02 et 0.045. Les changements relatifs observés dans l'état magnétique dépendent de la symétrie et du dopage. Pour x = 0, deux composantes spectrales ressortent. A environ 900 $cm^{-1}$ d'une part, il y a un pic dans la symétrie $B_{2g}$, tandis que le début de la déplétion est observé dans les autres symétries autour de la même énergie (marquée par une ligne en pointillé grise sur la figure 5.5). A environ 400 $cm^{-1}$ d'autre part, il y a une marche dans la déplétion qui est présente dans toutes les symétries (marquée par des flèches sur la figure 5.5). Ces deux composantes spectrales, à 400 et à 900 $cm^{-1}$, qui prennent l'allure d'une marche et d'un pic, sont cohérentes avec les données de conductivité optique sur le composé Ba-122, qui montrent aussi deux composantes spectrales environ aux mêmes énergies dans la phase SDW (Akrap et al., 2009, Chen et al., 2010c, Nakajima et al., 2010, Hu et al., 2008).

Comme déjà mentionné, la déplétion devient moins importante en dopage et le pic de symétrie $B_{2g}$ a essentiellement disparu aux dopages x = 0.02 et 0.045. Pour x = 0.02, la transition magnétique induit toujours une supression notable des excitations électroniques en-dessous d'environ 750 $cm^{-1}$ dans la symétrie $B_{2g}$. Par contre, l'allure de marche dans la déplétion de la réponse Raman est moins prononcée, mais pourrait être encore présente principalement dans la symétrie $A_{1g}$, entre 300 et 400 $cm^{-1}$. Pour x = 0.045, l'effet du

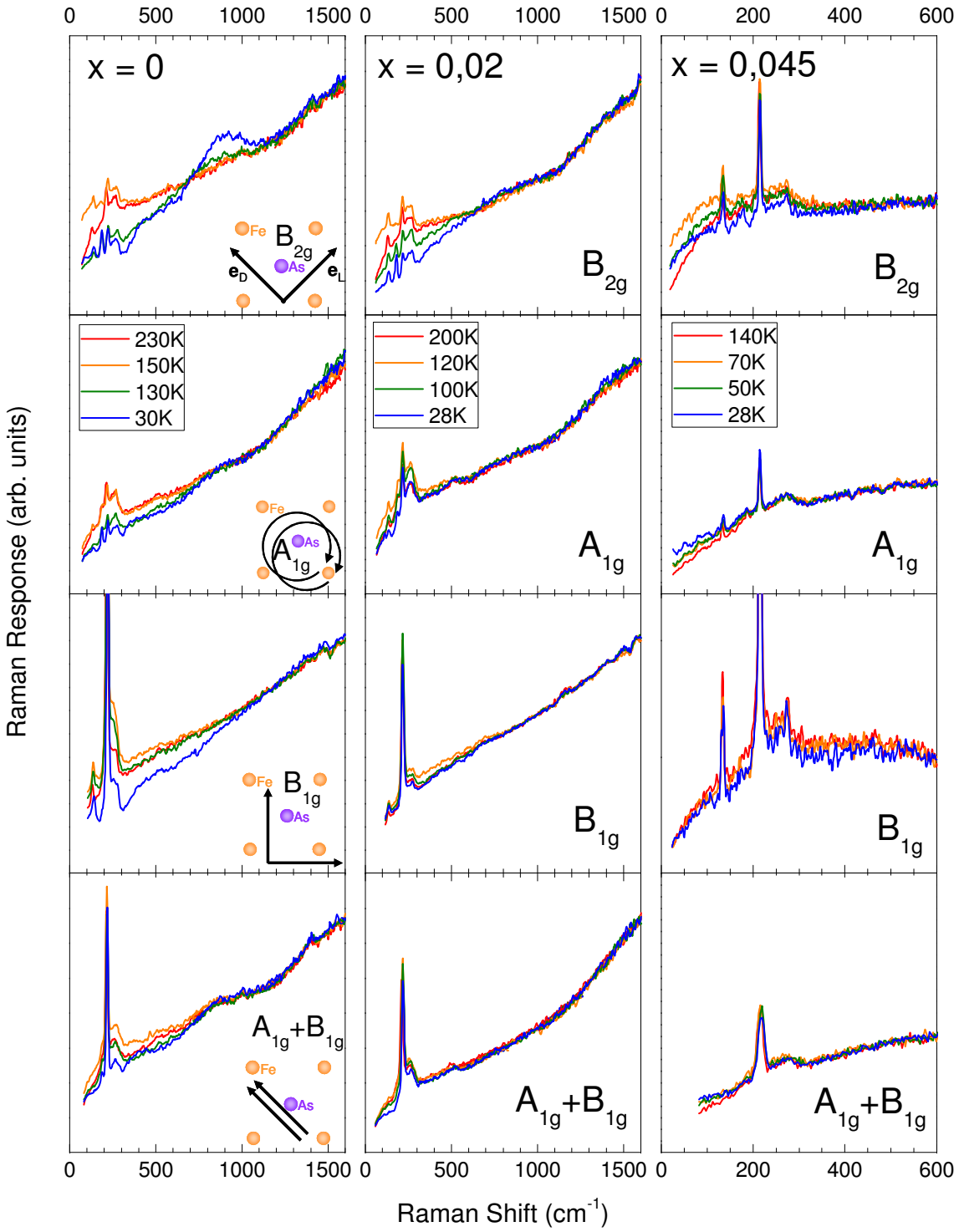



FIGURE 5.4 – Réponse Raman du composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ pour les dopages x = 0, 0.02, 0.045, dans les configurations $B_{2g}$, $A_{1g}$, $B_{1g}$ et $A_{1g}$+$B_{1g}$, à haute température - juste au-dessus de la transition magnétique - juste en-dessous et à basse température (resp. les courbes rouges, oranges, vertes et bleues).

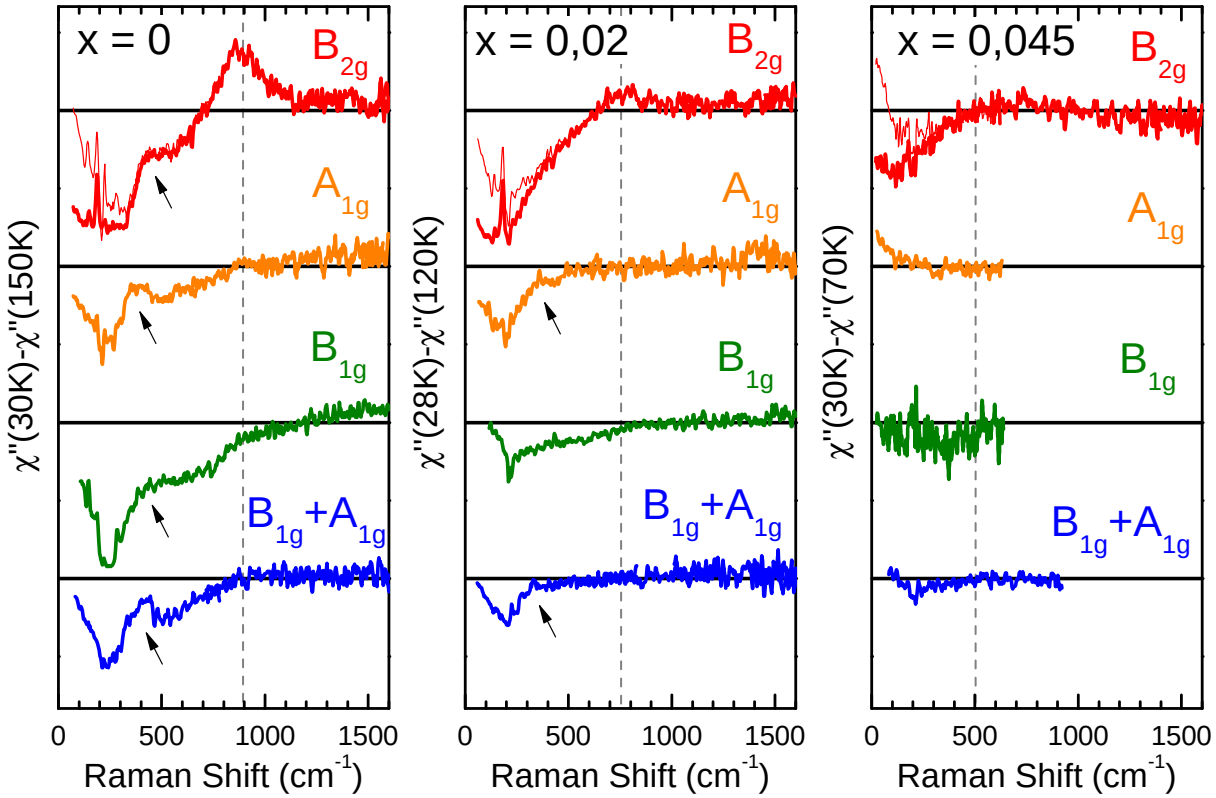



FIGURE 5.5 – Soustraction entre la réponse Raman en-dessous (T = 30K) et au-dessus de la transition magnétique (T = 150, 120 et 70K pour x = 0, 0.02 et 0.045) pour les configurations et les dopages indiqués. Pour la configuration $B_{2g}$, les courbes en traits plus fins sont les soustractions avec de plus hautes températures de référence (T = 230, 200K et 140K pour x = 0, 0.02, 0.045). Les lignes en pointillé grises indiquent approximativement le début de la déplétion et la position du pic observé dans la configuration $B_{2g}$ pour x = 0. Les flèches indiquent la marche dans la déplétion.

gap SDW sur le continuum Raman devient faible. Nous détectons seulement une légère déplétion dans la symétrie $B_{2g}$, avec une perte de poids spectral graduelle sous environ 500 $cm^{-1}$.

La figure 5.6 illustre le fait que la redistribution de poids spectral globale liée à l'ordre magnétique faiblit fortement en dopage, en se focalisant notamment sur les données à basse énergie, sur lesquelles on se rend compte clairement que la marche dans la déplétion devient large pour x = 0.02 et est difficilement présente pour x = 0.045. Aussi, le décalage de l'énergie à laquelle la déplétion disparaît pour les dopages x = 0, 0.02 et 0.045 (indiquée par des lignes en pointillé grises sur la figure 5.6) suit l'évolution de $T_N$ : respectivement 900±50, 750±100, 500±100 $cm^{-1}$ pour $T_N$ = 138, 105, 64K (ratio de 7±1 $cm^{-1}$/K). La suppression relativement rapide des caractéristiques induites par l'ordre SDW est cohérente avec les mesures de spectroscopie infrarouge sur le même composé (Nakajima et al., 2010).

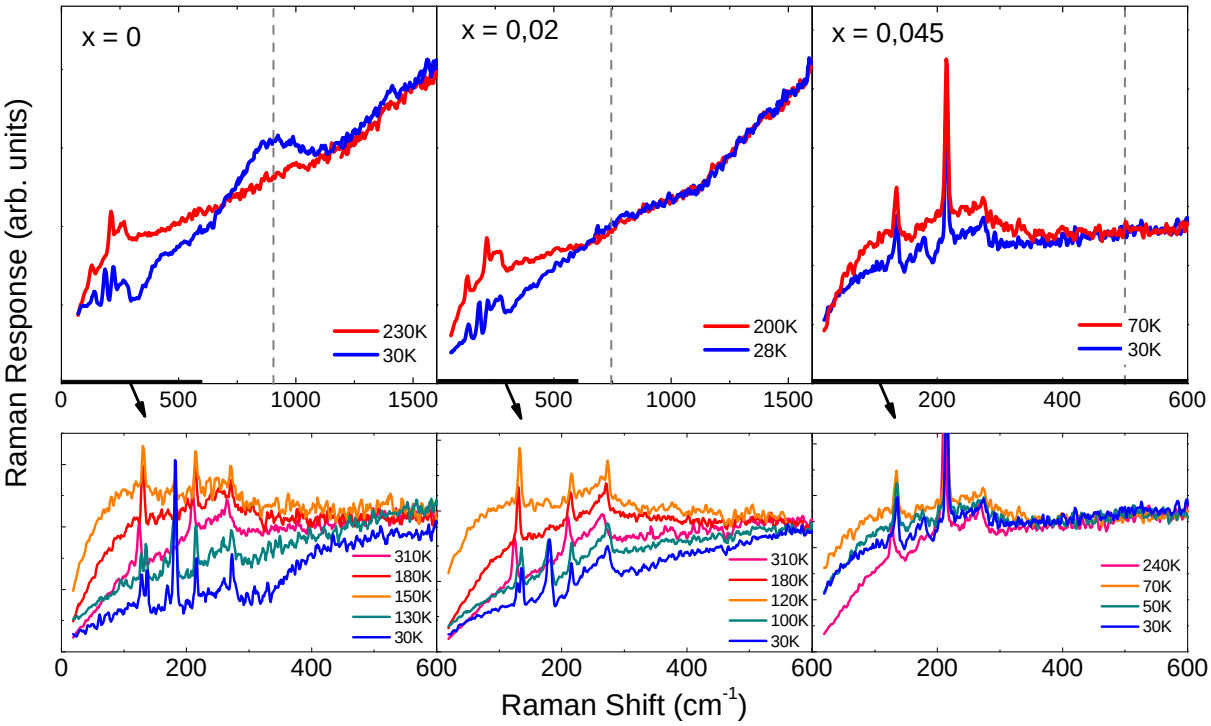



FIGURE 5.6 – Réponse Raman dans la configuration $B_{2g}$ pour les dopages x = 0, 0.02, 0.045, pour *différentes températures* et pour *différentes gammes spectrales*. Nous notons que dans le spectre à 70K du dopage x = 0.045 sur le panneau du haut, le pic quasi-élastique a été soustrait.

### 5.2.3 Discussion : repliement de bandes et ordre orbital

Nous allons discuter l'origine des deux composantes spectrales observées dans la phase SDW et leurs évolutions en symétrie et en dopage. Pour cela, on peut se baser sur une approche de repliement des bandes de la structure électronique, dans un modèle itinérant. Les propriétés de nesting des surfaces de Fermi conduisent alors à leur reconstruction partielle et à l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi. Les mesures d'ARPES, montrant la destruction partielle des poches électroniques (Richard et al., 2010) et les mesures de spectroscopie infrarouge, montrant un transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies à travers la transition (Akrap et al., 2009, Chen et al., 2010c, Nakajima et al., 2010, Hu et al., 2008), s'expliquent naturellement par l'ouverture de ce gap SDW à l'anticroisement des bandes repliées. Cependant, les mesures d'ARPES montrent aussi un important décalage en énergie des bandes à cause de l'ordre magnétique (Yi et al., 2009, Yi et al., 2011, Kim et al., 2011b, Fuglsang Jensen et al., 2011), qui ne peut pas s'expliquer par un simple repliement de la structure de bandes. Un ordre orbital par contre expliquerait la levée de dégénérescence des orbitales $d_{xz}$ et $d_{yz}$ vue en ARPES (Yi et al., 2011) et la forte anisotropie planaire observée dans les mesures de transport (Chu et al., 2010). Il n'est pas encore établi lequel des scénarios entre l'emboîtement des surfaces de Fermi ou l'ordre orbital est le mécanisme dominant à l'origine de la transition magnétique.

Nous allons donc considérer ces deux scénarios pour discuter les changements sys-

tématiques observés dans le spectre des excitations électroniques sous $T_N$. Nous allons commencer par discuter les spectres à dopage nul et les deux composantes spectrales clairement visibles sur la figure 5.8a : une marche dans la déplétion dans toutes les symétries à $\Delta'_{SDW}$, et un pic dans la symétrie $B_{2g}$ à $\Delta_{SDW}$. Par le biais des règles de sélection Raman, nous allons d'abord considérer le scénario d'un ordre orbital, qui se base sur des bandes croisant le niveau de Fermi avec un contenu en orbitales bien défini. Nous allons ensuite considérer un scénario où l'onde de densité de spin induit le repliement des bandes et leur anticroisement. Nous allons finalement discuter la dépendance en dopage du gap SDW.

### Règles de sélection Raman et orbitales

Nous nous plaçons pour l'instant dans le contexte d'un ordre orbital et discutons le contenu en orbital des bandes reconstruites. Cette approche est particulièrement pertinente pour le pic à 900 $cm^{-1}$ observé pour x = 0, vu qu'il répond à des règles de sélection précises. Les règles de sélection de la diffusion Raman viennent des polarisations lumineuses, qui déterminent la symétrie sondée [6]. En effet, le taux de diffusion $\Gamma_{I,F}$, qui représente la probabilité d'une transition électronique entre les états électroniques initaux $|i\rangle$ et finaux $|f\rangle$, s'écrit (Eq.2.1) :

$$\Gamma_{I,F} \propto |\langle f|\mathcal{R}|i\rangle|^2 \, \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega)$$

où $\mathcal{R}$ est un opérateur Raman égal à $\rho_{\mathbf{q}}$, l'opérateur de densité électronique effective, dans le cas des excitations de paires électron-trou. Il peut être écrit comme la projection d'un tenseur Raman $\widetilde{\mathcal{R}}$ par les polarisations de la lumière incidente $\mathbf{e}_L$ et diffusée $\mathbf{e}_D$ :

$$\mathcal{R} = \mathbf{e}_D^* . \widetilde{\mathcal{R}} . \mathbf{e}_L$$

La réponse Raman est proportionnelle à la somme sur tous les états finaux, moyennée thermiquement, du taux de diffusion $\Gamma_{I,F}$. Elle est donc différente suivant la symétrie du tenseur Raman sélectionnée par ($\mathbf{e}_L$,$\mathbf{e}_D$).

L'opérateur Raman $\mathcal{R}$ a la même symétrie que le tenseur Raman sondé, c'est-à-dire $B_{2g}$, $A_{1g}$ ou $B_{1g}$. Il connecte les états électroniques initiaux $|i\rangle$ et finaux $|f\rangle$, sachant qu'un opérateur pair connecte des états de même parité et qu'un opérateur impair connecte des états de parité différente. La parité des états initiaux et finaux, elle, est déterminée par le caractère orbital des bandes électroniques impliquées dans la transition. La structure électronique du Ba-122 présente cinq bandes croisant le niveau de Fermi, toutes issues des cinq orbitales $d$ du fer, $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$, $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$, où les directions (x,y) sont prises suivant les liaisons Fe-Fe [7]. Dans cette représentation, nous avons vu que la configuration $B_{2g}$ a la symétrie $x^2 - y^2$, $A_{1g}$ la symétrie $x^2 + y^2$ et $B_{1g}$ la symétrie $xy$. Nous déduisons donc les transitions électroniques autorisées dans chaque symétrie en trouvant les éléments de

6. nous rappelons que ($\omega$,$\mathbf{q}$) sont l'énergie et le vecteur d'onde transférés au système au cours du processus inélastique, et que $|\mathbf{q}|$ est toujours petit devant l'extension de la zone de Brillouin, et donc que les processus Raman impliquent essentiellement des transitions électroniques verticales ($q \to 0$).

7. les orbitales $d$ du fer peuvent pointer vers les atomes d'arsenic comme c'est utilisé quelques fois pour définir les intégrales de saut (Ran et al., 2009), mais pointent usuellement vers les autres atomes de fer comme c'est couramment utilisé pour décrire l'ordre ferro-orbital (Krüger et al., 2009)

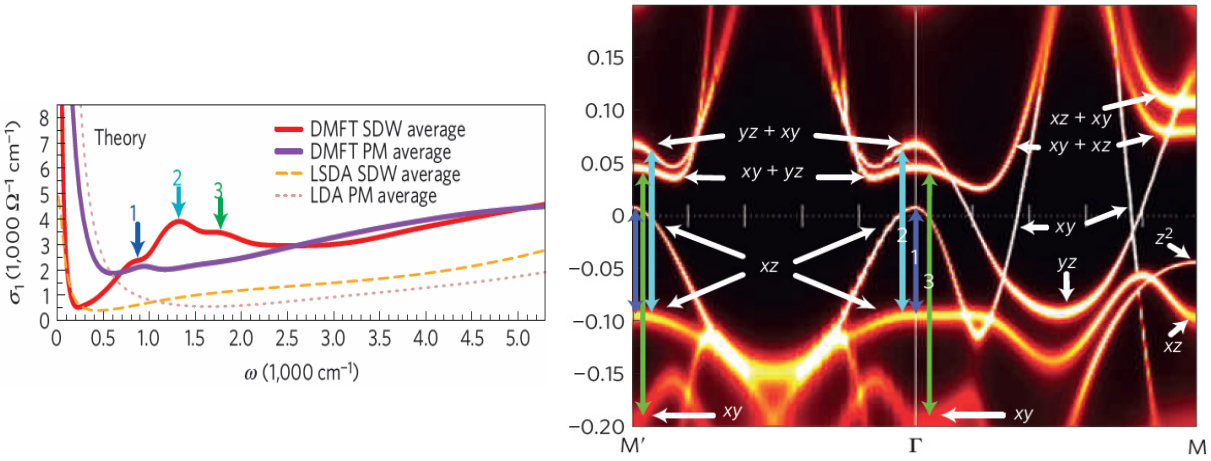



FIGURE 5.7 – Calculs de la conductivité optique planaire et de la structure électronique dans l'état SDW, sur laquelle les flèches indiquent respectivement les transitions optiques associées aux pics dans la conductivité optique (Yin et al., 2011).

matrice non nuls connectant deux orbitales de symétrie $xy$, $xz$, $yz$, $x^2 - y^2$ ou $z^2$ avec les symétries $x^2 - y^2$ ($B_{2g}$), $x^2 + y^2$ ($A_{1g}$) ou $xy$ ($B_{1g}$).

Dans la symétrie $B_{2g}$, la transition $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{z^2}$ est la seule transition autorisée et il n'y a aucune transition intra-orbitale. Dans la symétrie $B_{1g}$, les transitions $d_{xy} \leftrightarrow d_{z^2}$ et $d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$ sont possibles mais pas celles intra-orbitales. Dans la symétrie $A_{1g}$, seules les transitions intra-orbitales sont autorisées. Il en découle immédiatement que le pic à 900 cm$^{-1}$ observé uniquement dans la symétrie $B_{2g}$, s'il est interprété en terme de transitions électroniques entre des bandes dont le contenu en orbital est bien défini, devrait correspondre à des transitions entre les bandes $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$. Par contre, la marche dans la déplétion autour de 400 cm$^{-1}$ apparaît dans toutes les symétries et ne peut donc être assignée à aucune transition électronique spécifique entre des bandes de caractère orbital donné.

L'assignement en orbital du pic $B_{2g}$ ne correspond pas aux calculs de structure de bandes, dans lesquels la levée de dégénérescence des orbitales $d_{xz}$ et $d_{yz}$ joue un rôle important dans la reconstruction électronique SDW. Les transitions électroniques correspondant aux mêmes composantes spectrales dans la conductivité optique sont assignées par des calculs de DMFT (Dynamical Mean Field Theory) à des transitions entre les orbitales $d_{xz}$ et $d_{xy}$ pour le pic à 900 cm$^{-1}$ et à des transitions intra-orbitales $d_{xy}$ pour la marche à 400 cm$^{-1}$, comme illustré sur la figure 5.7 (Yin et al., 2011). Notons également qu'il existe aussi des désaccords entre les calculs et les mesures d'ARPES sur le contenu en orbitales des bandes de la structure électronique (Zhang et al., 2011).

La discussion en terme de transitions électroniques entre des bandes de caractère orbital bien défini paraît donc fragile. Même si la seule considération de nos données ne permet pas de l'exclure, l'ordre orbital ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante la redistribution de poids spectral observée dans la réponse Raman à travers la transition SDW. Celui-ci ménerait à des transitions électroniques bien définies apparaissant dans des symétries bien déterminées et impliquant les orbitales $d_{xz}$ et $d_{xy}$, ce qui est en contradiction

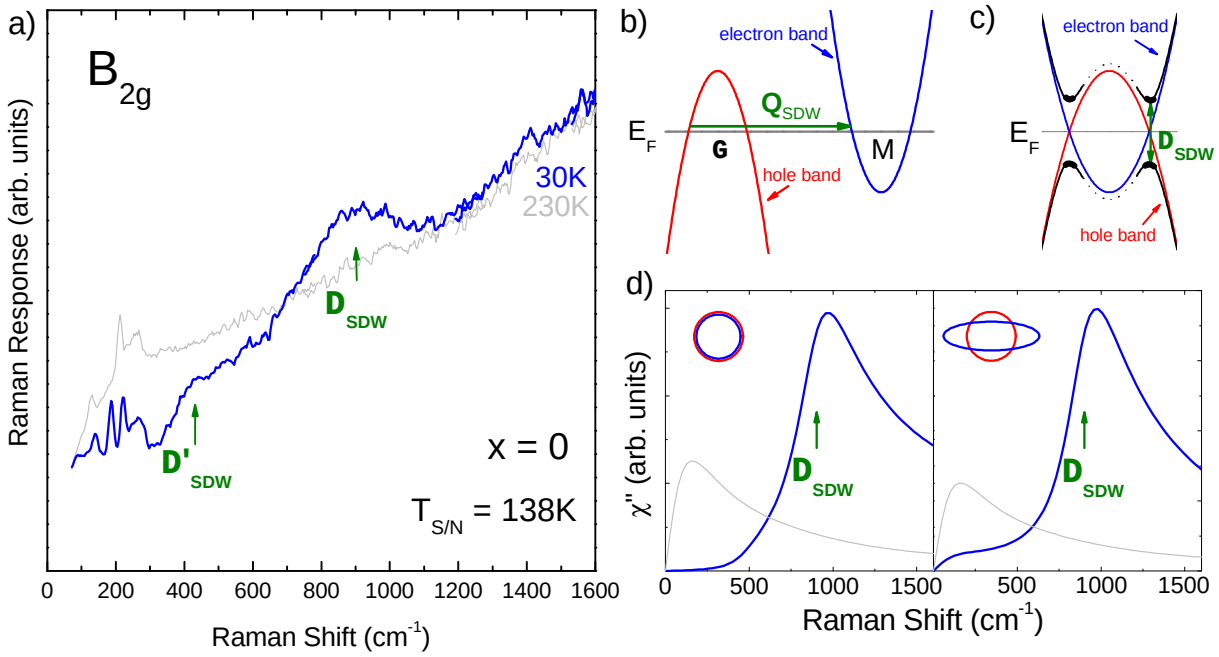



FIGURE 5.8 – a) Réponse Raman à basse température, comparée à celle à haute température, dans la symétrie $B_{2g}$ pour le composé non dopé, montrant deux composantes spectrales à $\Delta_{SDW}$ et $\Delta'_{SDW}$. b) Illustration de la structure électronique du Ba-122 dans un modèle simplifié à deux bandes. c) Illustration de l'anticroisement entre une bande trou et électron ouvrant un gap SDW. d) Calculs de la réponse Raman dans l'état normal métallique à haute température (courbes grises), dans l'état magnétique à basse température pour un nesting parfait (à gauche) et imparfait (à droite).

avec nos données. Ceci nous amène à discuter les composantes spectrales observées dans une approche plus conventionnelle de repliement de la structure de bandes dû à l'instabilité magnétique de vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}$, créant des anticroisements et l'ouverture d'un gap SDW.

### Repliement de la structure de bandes

Nous discutons maintenant de la réponse Raman à basse température pour le composé parent en termes de repliement de la structure de bandes. Nous considérons d'abord uniquement deux bandes pour voir dans quelle mesure cela peut expliquer les deux composantes spectrales à $\Delta_{SDW}$ et $\Delta'_{SDW}$ (Fig.5.8a). Nous simplifions la structure de bandes du Ba-122 en ne considérant qu'une bande de type trou en $\Gamma$ et une bande de type électron en $M$, avec un vecteur d'onde de nesting $\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}$ (Fig.5.8b). Une fois les bandes repliées, elles s'anticroisent et un gap $\Delta_{SDW}$ s'ouvre dans le spectre des excitations électroniques [8] à condition que le niveau de Fermi soit entre ces deux bandes SDW (Fig.5.8c). A ces deux bandes sont associées deux surfaces de Fermi dans le plan ($k_x$,$k_y$), une poche trou

8. nos notations ici se réfèrent à un gap à deux particules. Dans le cas du nesting parfait, l'énergie de ce gap est exactement deux fois l'énergie du gap à une particule.

circulaire en $\Gamma$ et une poche électron elliptique en $M$.

Nous cherchons à voir quel est l'impact de la qualité de l'emboîtement de ces deux surfaces de Fermi sur la réponse Raman à basse température, dans l'état magnétique. Pour cela, nous utilisons les calculs présentés dans le chapitre sur la diffusion Raman, et plus précisément ceux portant sur la diffusion Raman électronique dans l'état magnétique. Ils se basent sur l'expression :

$$\chi''(\mathbf{q} \to 0, \omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \int [A(\mathbf{k}, \nu+\omega)A(\mathbf{k}, \nu) + A(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}, \nu+\omega)A(\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}, \nu) \\ -2C(\mathbf{k}, \nu+\omega)C(\mathbf{k}, \nu)][f(\nu) - f(\nu+\omega)]d\nu$$

où $\gamma_{\mathbf{k}}$ est le vertex Raman, $A(\mathbf{k}, \omega)$ et $C(\mathbf{k}, \omega)$ sont les fonctions spectrales normale et anormale de l'état magnétique et $f(\omega)$ la fonction de Fermi Dirac. Les calculs sont menés à basse température, pour un vertex Raman constant. Comme déjà mentionné, nous nous intéressons aux effets du nesting. Par conséquent, nous ne considérons pas de dépendance angulaire directe du paramètre d'ordre magnétique $\Delta_{SDW}$, qui est pris constant. A dopage nul, nous prenons $\Delta_{SDW} = 900$ cm$^{-1}$ $= 110$ meV. En l'occurrence, c'est le fait d'avoir un nesting imparfait qui engendre une anisotropie du gap SDW. Pour les dispersions électroniques $\epsilon_{\mathbf{k}}$ et $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}}$, nous utilisons les paramètres donnés par *Fernandes et al.* (Fernandes and Schmalian, 2010b), qui ont servis à ajuster les courbes du paramètre d'ordre magnétique en fonction de la température mesuré par diffusion de neutrons (voir Fig.1.39) :

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\Gamma,0} - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m} - \mu$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\text{SDW}}} = -\epsilon_{M,0} + \frac{k_x^2}{2m_x} + \frac{k_y^2}{2m_y} - \mu$$

Aussi, le temps de vie fini des quasi-particules est pris en compte dans le facteur d'élargissement phénoménologique $\delta$ de l'ordre de 10% de l'énergie du gap. Il a pour principal effet d'élargir les composantes spectrales de la réponse Raman. Pour décrire la réponse Raman dans l'état normal métallique à haute température, nous faisons les mêmes calculs en prenant un gap $\Delta_{SDW}$ nul. Nous retrouvons l'allure de la réponse Raman pour un métal, qui est une Lorentzienne modulée par un terme linéaire et le facteur de Bose, ce qui est l'équivalent de la composante de Drude en conductivité optique. Elles est représentée par les courbes grises de la figure 5.8d.

Dans un premier temps, nous considérons le cas du nesting parfait, où les poches $\Gamma$ et $M$ seraient des poches circulaires de même taille.

$$\epsilon_{\Gamma,0} = 95\ meV, \quad m = 1.32m_e, \quad \mu = 0$$

$$\epsilon_{M,0} = 95\ meV, \quad m_x = m, \quad m_y = m$$

Dans ce cas, la surface de Fermi est complétement gappée et le système deviendrait isolant dans la phase magnétique. Il n'y a plus d'excitations électroniques à basse énergie

d'où l'existence d'un seuil dans la réponse Raman (Fig.5.8d). La réponse Raman présente un pic de création de paires électron-trou autour du niveau de Fermi, dès qu'une énergie supérieure à $\Delta_{SDW}$ est transférée au système. Aussi, la comparaison entre l'état métallique à haute température et l'état magnétique à basse température fait bien ressortir l'apparition d'une déplétion à basse énergie associée à un pic en entrant dans la phase SDW.

Cependant, $BaFe_2As_2$ n'est pas isolant dans la phase magnétique mais garde un comportement métallique (Chen et al., 2010c, Hu et al., 2008), certaines portions de surface de Fermi subsistant dans l'état magnétique. Le nesting est imparfait et la surface de Fermi est partiellement gappée, d'où un gap SDW fortement anisotrope. Plusieurs paramètres interviennent dans le fait que les poches électron et trou ne s'emboîtent pas bien et éloignent le système du nesting parfait : les différences de taille, de forme et de dimensionnalité des surfaces de Fermi en $\Gamma$ et $M$ (Vorontsov et al., 2010, Fernandes and Schmalian, 2010a, Malaeb et al., 2009). Les dispersions électroniques $\epsilon_{\mathbf{k}}$ et $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}}$ choisies sont telles qu'on a une poche trou et électron de taille et de forme différentes à $k_z$ donné (Fig.5.8d) (Fernandes and Schmalian, 2010b) :

$$\epsilon_{\Gamma,0} = 95\ meV, \quad m = 1.32 m_e, \quad \mu = 0$$

$$\epsilon_{M,0} = 125\ meV, \quad m_x = 2m, \quad m_y = 0.3m$$

La réponse Raman calculée dans ce cas ne présente plus de seuil mais il existe des excitations électroniques à basse énergie. Ceci traduit le fait que le paramètre d'ordre magnétique ne concerne qu'une partie de la surface de Fermi, qui est partiellement détruite. Plus les conditions de nesting se détériorent, plus le poids spectral à basse énergie est important. Parallélement, nous observons toujours le pic de diffusion principal à $\Delta_{SDW}$. Par contre, il n'y a pas de signature particulière à basse énergie pouvant rendre compte de la marche à $\Delta'_{SDW}$ (Fig.5.8d).

Le nesting imparfait pourrait mener à la fois à une anisotropie planaire et une forte dépendance en $k_z$ du gap SDW. Un scénario à deux bandes avec un gap SDW dont l'anisotropie pourrait être à la fois planaire et directionnelle, permettrait de retrouver les deux échelles d'énergie $\Delta_{SDW}$ et $\Delta'_{SDW}$, mais il est à priori incompatible avec les dépendances en symétrie distinctes de ces deux composantes spectrales. Les mesures de conductivité optique reportent aussi des règles de sélection différentes pour chacune de ces composantes, en montrant que les deux composantes sont présentes lorsque le champ électrique incident $\mathbf{E}$ est dans le plan (a,b) tandis que seule la composante à basse énergie apparaît lorsque $\mathbf{E}$ est parallèle à l'axe $c$ (Chen et al., 2010c). Ces observations sont par exemple interprétées par deux emboîtements distincts de FS : un entre la poche 2D circulaire de type trou en $\Gamma$ et la poche 2D elliptique de type électron en M, principale cause de l'instabilité SDW (pic à haute énergie), et un entre la poche 3D trou et la poche 2D électron.

En considérant seulement deux bandes, le nesting imparfait permet uniquement de comprendre l'allure globale de la réponse Raman dans l'état magnétique dans la symétrie $B_{2g}$ pour x = 0, mais pas de rendre compte de la marche dans la déplétion à $\Delta'_{SDW}$. Nous introduisons alors une bande supplémentaire dans la discussion. Une première alternative

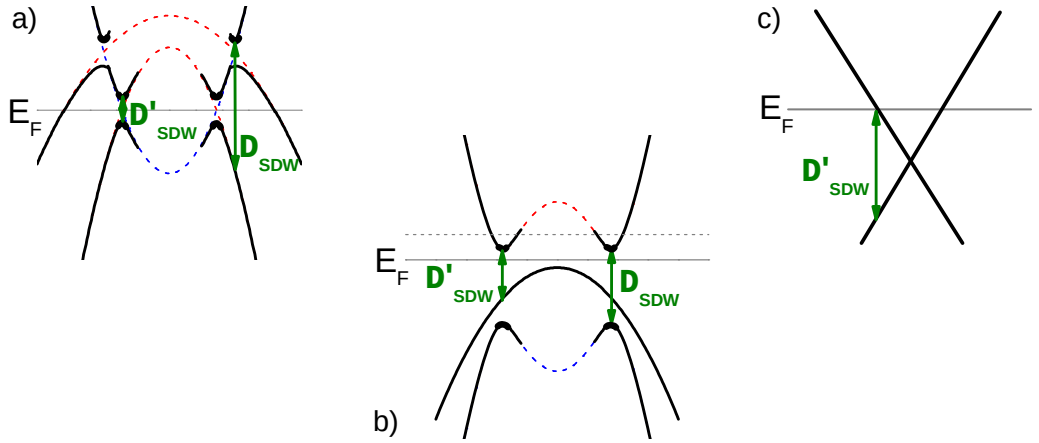



FIGURE 5.9 – a) Illustration de deux anticroisements entre une bande électron et deux bandes trou. b) Illustration de deux bandes anticroisées et d'une bande trou supplémentaire qui ne se couple pas aux autres bandes. c) Illustration d'un cône de Dirac.

est de considérer deux gaps SDW distincts, $\Delta_{SDW}$ et $\Delta'_{SDW}$, résultant de deux anticroisements distincts dans l'espace des phases. Dans le repliement de la structure de bandes de vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{\mathrm{SDW}}$, un premier anticroisement pourrait venir de l'emboîtement entre une poche trou centrée en $\Gamma$ et une poche électron centrée en $M$. Ceci ouvrirait un premier gap $\Delta_{SDW}$. L'autre composante spectrale $\Delta'_{SDW}$ pourrait être issue de l'anticroisement d'une seconde bande trou avec la même bande électron, comme illustré sur la figure 5.9b. Ce scénario est celui appliqué au chrome antiferromagnétique (Asano and Yamashita, 1967) pour expliquer les mesures de conductivité optique dans la phase magnétique (Barker and Ditzenberger, 1970, Boekelheide et al., 2007).

Toutefois, deux anticroisements ne sont pas forcément nécessaires pour expliquer les deux composantes spectrales apparaissant dans la phase SDW. Nous pouvons aussi considérer deux bandes qui s'anticroisent et une troisième bande qui n'interagit pas avec les autres bandes dans la phase SDW (Fig.5.9c). La troisième bande pourrait être une bande de type trou qui, bien que repliée dans la phase SDW, ne montre pas d'hybridation significative avec les autres bandes. Cette image a entre autre été introduite pour expliquer la levée de dégénérescence entre les ordres de 'stripe' magnétiques ($\pi$,0) et (0,$\pi$) (Eremin and Chubukov, 2010). Une telle structure de bandes dans la phase SDW donnerait principalement lieu à deux transitions électroniques verticales à $\Delta_{SDW}$ et $\Delta'_{SDW}$. Elles pourraient chacune être associées à la marche dans la déplétion autour de 400 cm$^{-1}$ et au pic de symétrie $B_{2g}$ autour de 900 cm$^{-1}$. De plus, à cause des facteurs de cohérence du condensat de l'onde de densité de spin, les transitions électroniques des excitations Raman ont un poids spectral beaucoup plus important autour des points de croisement, comme le souligne les lignes plus épaisses dans les figures de repliement des bandes (Fig.5.8c et Fig.5.9b,c). En effet, la formation du condensat SDW implique principalement les électrons et les trous proches de ces points. Par conséquent, les transitions électroniques au niveau des points d'anticroisement entre deux bandes mixées par l'ordre magnétique ont un poids spectral plus important que celles impliquant une bande qui ne participe pas au

condensat SDW. Tandis que le modèle avec deux anticroisements donnerait une transition bien marquée à basse énergie et une plus large à haute énergie, ce qui ne concorde pas avec nos données, le modèle avec deux bandes anticroisées et une troisième qui ne se couple pas aux autres explique bien nos expériences. Un tel scénario supporte la présence de bande(s) non hybridée(s) par l'ordre SDW.

L'allure de marche dans la supression des excitations à basse énergie, assignée à des bandes non couplées dans la phase SDW, pourrait aussi être cohérente avec la présence de cônes de Dirac. En effet, des mesures d'ARPES (Richard et al., 2010, Yi et al., 2011, Kim et al., 2011b) et des calculs de champ moyen (Ran et al., 2009, Morinari et al., 2010, Sugimoto et al., 2011) reportent la présence de bandes repliées qui se croisent sans interagir dans la structure électronique. Elles montrent une dispersion linéaire et s'apparentent à des cônes de Dirac. Même s'ils sont différents suivant les directions $\Gamma$-$X$ et $\Gamma$-$Y$ dans la zone de Brillouin à 1Fe/maille, leur existence est robuste et vient de la topologie de la surface de Fermi. Au voisinage de ces cônes de Dirac, il pourrait y avoir des transitions électroniques verticales dès que l'énergie considérée est supérieure à deux fois la différence d'énergie entre le point de Dirac et le niveau de Fermi (Fig.5.9d)[9]. La marche dans la déplétion autour de 400 $cm^{-1}$, i.e. 50 meV, correspondrait tout à fait à l'existence d'un cône de Dirac dont l'apex se situerait environ à 25 meV du niveau de Fermi. Ceci est cohérent avec les expériences d'ARPES qui mesurent des points de croisement entre 20 et 30 meV sous le niveau de Fermi, le long des directions $\Gamma$-$M$ dans la représentation tétragonale (Yi et al., 2011, Kim et al., 2011b). Une approche similaire a été proposée pour expliquer les données de conductivité optique dans la phase magnétique (Sugimoto et al., 2011). Le plateau dans $\sigma_1(\omega)$ à basse énergie émanerait de transitions interbandes à travers les cônes de Dirac, tandis que le pic à haute énergie serait assigné à des transitions entre des bandes SDW gappées.

Dans le scénario de repliement des bandes, la dépendance en symétrie de la réponse Raman serait reliée à différentes dépendances en $k$ des vertex Raman plutôt qu'au contenu en orbitales des bandes. Autrement dit, les régions de la zone de Brillouin auxquelles sont sensibles chacune des symétries $B_{2g}$, $B_{1g}$ et $A_{1g}$ pourraient être assez différentes à cause des dépendances angulaires des vertex Raman (voir discussion de la section 2.2.2) (Chauvière et al., 2010, Mazin et al., 2010, Muschler et al., 2009). Ce point nécessiterait une analyse plus profonde, mais ressemble fortement à la dépendance en symétrie de la réponse supraconductrice observée à plus haut dopage, comme nous allons le voir. Nous notons que c'est encore une fois la symétrie $B_{2g}$ qui montre les plus fortes modifications à travers la transition de phase magnétique.

### Evolution en dopage

Pour comprendre l'effet du dopage sur l'allure de la réponse Raman dans l'état magnétique, nous menons les calculs en supposant que la substitution des atomes de fer par des atomes de cobalt ajoute un électron par atome substitué et que ceci ne fait qu'augmenter le niveau de Fermi dans un modèle de bandes rigides. Nous utilisons une augmentation de $E_F$ respectivement de 20 et 45 meV pour x = 0.02 et 0.045, ce qui sur-évaluerait lé-

9. cette relation est exacte seulement pour des cônes Dirac parfaits non inclinés.

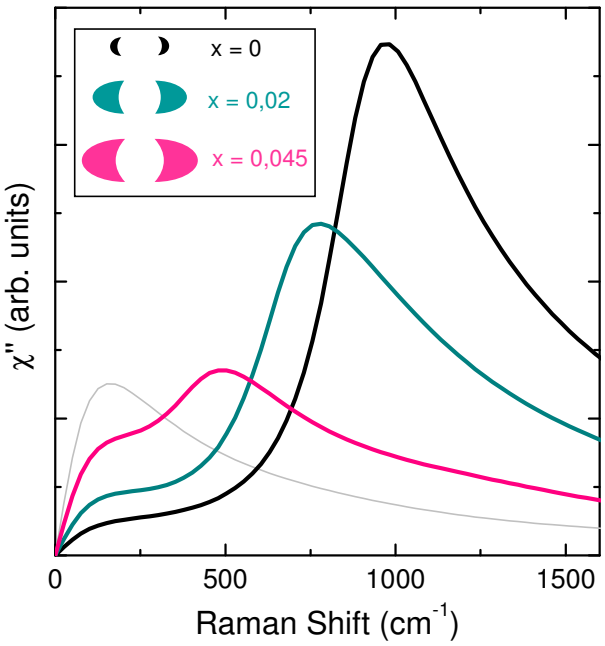



FIGURE 5.10 – Calculs de la réponse Raman dans l'état magnétique, avec une illustration de la surface de Fermi reconstruite dans l'état magnétique, pour x = 0, 0.02, 0.045.

gèrement l'effet du dopage (Brouet et al., 2009). Ceci a pour conséquence de détériorer les conditions de nesting et d'augmenter le poids spectral à basse énergie de la réponse Raman (Fig.5.10). Le signal tend de plus en plus vers l'état normal métallique à basse énergie, d'où la diminution de l'amplitude de la déplétion. Parallélement, le pic de diffusion à $\Delta_{SDW}$ diminue fortement en dopage. Pour prendre en compte l'évolution de $T_N$, nous avons aussi diminué la valeur du gap en conséquence, tel que $\Delta_{SDW}$ = 84 et 52 meV pour x = 0.02 et 0.045, d'où le décalage vers les basses énergies du pic de diffusion (Fig.5.10). L'élargissement dû au temps de vie des quasi-particules est par contre toujours le même ($\delta$ = 10 meV).

Ainsi, l'augmentation du niveau de Fermi, en détériorant les conditions de nesting, amène à une diminution de l'impact de l'ordre magnétique sur la reconstruction électronique. Les portions de surface de Fermi reconstruites dans l'état SDW seraient de moins en moins importantes à mesure que le dopage augmente, comme soutenu par les mesures d'ARPES (Liu et al., 2010). Le remplissage des états inoccupés aux points d'anticroisement de fort poids spectral mènerait à la disparition des transitions électroniques associées à l'ouverture du gap SDW, tout en laissant de plus faibles transitions interbandes loin des points d'anticroisement. Ce remplissage des bandes par le dopage est illustré par une ligne en pointillé grise dans la dispersion de la figure 5.9c, ou par l'évolution de la surface de Fermi reconstruite en dopage montrée sur la figure 5.10 (Fernandes and Schmalian, 2010b). Il expliquerait la disparition du pic $B_{2g}$ entre x = 0 et 0.02. Un tel changement dans la topologie de la surface de Fermi, ou transition de Lifschitz, a déjà été discuté pour expliquer les mesures de pouvoir thermoélectrique et de coefficient de Hall, montrant des changements brutaux entre les données pour x≤0.02 et x≥0.03 (Liu et al., 2010, Mun

et al., 2009).

Pour résumer, le continuum électronique Raman montre une forte redistribution de poids spectral en entrant dans la phase magnétique, induite par l'ouverture du gap d'onde de densité de spin. Pour le composé non dopé Ba-122, les signatures de la reconstruction de la surface de Fermi diffèrent selon les symétries sondées et sont plus fortes dans la configuration $\mathrm{B}_{2g}$ où deux composantes spectrales claires sont observées. Leur dépendance en symétrie ne semble pas compatible avec un simple scénario d'ordre orbital. Dans l'image d'un repliement de la structure de bandes, les transitions électroniques associées à la signature de l'ordre magnétique viendraient d'une transition à haute énergie entre deux bandes qui s'anti-croisent et une à basse énergie impliquant une bande repliée qui ne s'anti-croise pas dans l'état SDW, cette dernière étant possiblement liée à la présence de cônes de Dirac. Le dopage inhiberait ces transitions en augmentant le niveau de Fermi, faisant disparaître une bande trou et remplissant les bandes électron.

# Chapitre 6

# L'état supraconducteur et sa relation au magnétisme

Dans ce chapitre, nous abordons l'état supraconducteur du composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. L'enjeu est d'abord de sonder la symétrie du gap supraconducteur puis de comprendre le rôle de la phase SDW sur l'établissement de l'ordre supraconducteur. Nous commençons par considérer l'ordre SC seul, puis les changements impliqués par la présence de l'ordre SDW.

## 6.1 Réponse Raman dans l'état supraconducteur au dopage optimal

Nous commençons notre étude sur le dopage optimal, x = 0.065 ($T_c$ = 24.7K), qui ne présente pas de transition magnéto-structurale (en tout cas au-dessus de $T_c$), afin de déterminer la symétrie du gap $\Delta_{SC}$.

### 6.1.1 Pic de brisure de paires de Cooper

Sur la figure 6.1a, est représentée l'intensité Raman en fonction de la température à travers $T_c$, aux basses fréquences (jusqu'à 200 $cm^{-1}$, c'est-à-dire 25 meV) dans la configuration $B_{2g}$ [1], au dopage optimal ($T_c$ = 24.7K). Dans l'état normal, autour de $T_c$, le spectre à 24K montre une remontée à basse fréquence, correspondant au pic quasi-élastique dans l'intensité Raman, que nous avons déjà discuté. Quand on refroidit le système dans l'état supraconducteur, le signal diminue à basse fréquence, i.e le pic quasi-élastique disparaît, et il apparaît un pic autour de 75 $cm^{-1}$. Il correspond à un pic de brisure de paires de Cooper. Les excitations électroniques sont autorisées dès qu'une énergie supérieure à l'énergie nécessaire pour briser une paire de Cooper $2\Delta_{SC}$ est transférée au système. L'allure du spectre dépend alors de la symétrie du gap. L'énergie de ce pic de brisure de paires

1. une fois de plus, nous avons utilisé la configuration ($B_{2g}$,$E_g$), d'où la présence du phonon à 130 $cm^{-1}$ mais la comparaison avec les spectres $B_{2g}$ pur montre que le continuum électronique a une contribution de symétrie $E_g$ négligeable.

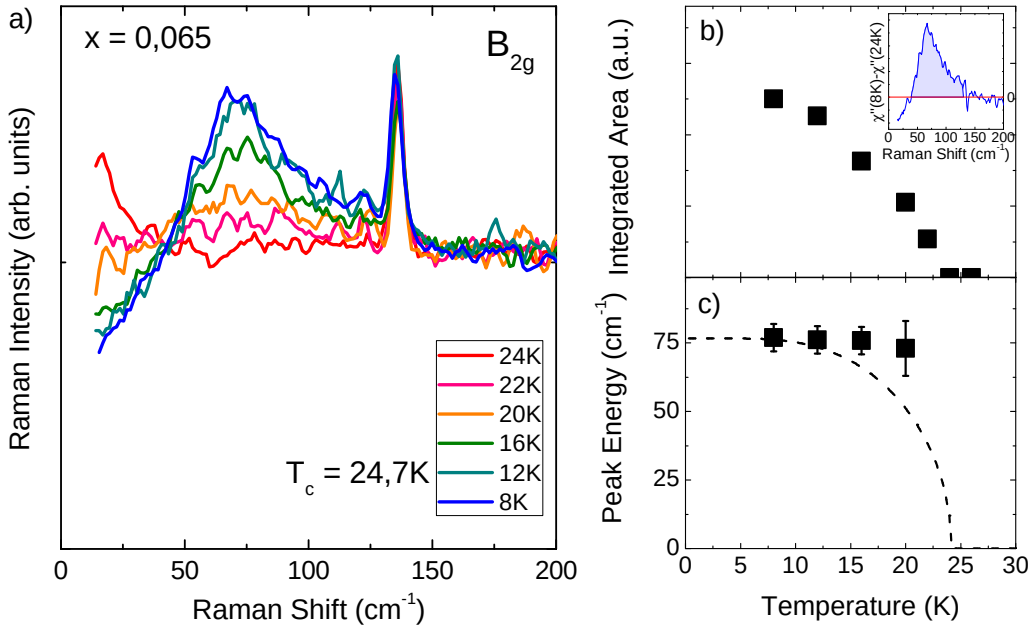



FIGURE 6.1 – a) Intensité Raman en fonction de la température au dopage x = 0.065 dans la configuration $B_{2g}$, aux basses fréquences. La présence d'un pic de brisure de paires de Cooper est mise en évidence. b) Aire intégrée du pic supraconducteur en fonction de la température. Encart : soustraction entre la réponse Raman à 8K et à 24K, où la région colorée représente l'aire intégrée mesurée. c) Energie du pic supraconducteur en fonction de la température. La ligne en pointillée indique la dépendance en température $2\Delta_{SC}$(T) dans la théorie BCS, pour $2\Delta_{SC}(0) = 75\text{cm}^{-1}$ et $T_c = 24.7$K.

autour de 75 $\text{cm}^{-1}$ correspond à $\frac{2\Delta_{SC}}{k_B T_c} \approx 4.4$, ce qui est supérieur à la valeur donnée par la théorie BCS, en couplage faible pour un gap isotrope. Nous soulignons encore la présence du pic quasi-élastique associé à la transition magnéto-structurale pourtant absente dans ce composé.

Pour faire ressortir l'évolution en température du pic supraconducteur de brisure de paires de Cooper, nous traçons d'une part, sur la figure 6.1b, l'aire intégrée de la réponse Raman en fonction de la température (et non de l'intensité). Celle-ci est extraite à partir des soustractions entre la réponse Raman à T et à 24K, $\chi''(T) - \chi''(24K)$. Pour s'affranchir de l'effet du pic quasi-élastique, nous n'avons pas pris en compte les points en dessous de 40 $\text{cm}^{-1}$. L'aire intégrée du pic SC ainsi extraite est proportionnelle au nombre de paires de Cooper dans la phase supraconductrice (Blanc, 2011) :

$$\int_{40cm^{-1}}^{130cm^{-1}} \chi''(\omega) d\omega \propto N_{\substack{Cooper \\ pairs}} \propto \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 |u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}|^2 \tag{6.1}$$

L'aire du pic SC diminue continuement et disparaît à $T_c$ [2]. D'autre part, l'énergie du maximum du pic de diffusion SC ne montre pas de ramolissement quantifiable jusqu'à

2. l'échauffement laser de 4K ± 2K que nous avons estimé est cohérent avec la disparition du pic SC à $T_c$.

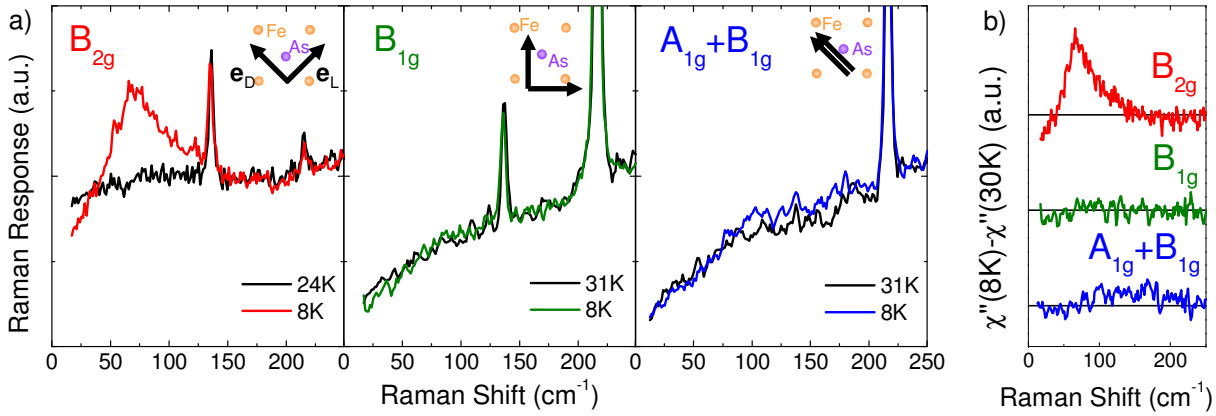



FIGURE 6.2 – a) Réponse Raman dans l'état normal juste au-dessus de $T_c$, et dans l'état supraconducteur à basse température, pour x = 0.065 ($T_c$ = 24.7K), dans les configurations $B_{2g}$, $B_{1g}$ et $A_{1g}$+$B_{1g}$. b) Soustraction entre la réponse Raman dans l'état supraconducteur et dans l'état normal pour chaque configuration.

$T_c$ dans la limite de notre précision expérimentale, contrairement aux mesures d'ARPES (Terashima et al., 2009) et au cas de la théorie BCS (Fig.6.1c). Dans la théorie BCS, la dépendance en température $2\Delta_{SC}(T)$, représentée en ligne pointillée sur la figure 6.1c, vient de la résolution numérique de l'équation (Bardeen et al., 1957) :

$$\int_0^{\hbar\omega_D} tanh\left(\frac{E}{k_B T}\right).\frac{d\xi}{E} = cte, \qquad E = \sqrt{\xi^2 + \Delta_{SC}^2}$$

### 6.1.2 Dépendance en symétrie

Nous représentons la réponse Raman, c'est-à-dire l'intensité Raman corrigée du facteur de Bose, dans l'état normal juste au-dessus de $T_c$, et dans l'état supraconducteur à basse température, toujours pour le composé optimalement dopé, dans les différentes configurations $B_{2g}$, $B_{1g}$ et $A_{1g}$+$B_{1g}$, sur la figure 6.2a. Nous retrouvons le pic de brisure de paires de Cooper dans la symétrie $B_{2g}$ autour de 75 cm$^{-1}$, tandis que la symétrie $B_{1g}$ ne montre aucune signature de l'état supraconducteur et la symétrie $A_{1g}$ montre une faible contribution SC entre 100 et 200 cm$^{-1}$. La forme globale des spectres est en accord avec les résultats de *Muschler et al* sur le composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ optimalement dopé (Muschler et al., 2009). Nous avons aussi tracé la différence entre $\chi$" dans l'état SC et dans l'état normal (Fig.6.2b), pour bien se rendre compte que l'effet relatif à la supraconductivité sur la réponse Raman concerne des gammes d'énergie différentes dans la symétrie $B_{2g}$ et $A_{1g}$.

Il apparaît donc que les symétries $B_{2g}$ et $A_{1g}$ sondent des gaps supraconducteurs d'énergies différentes, et que la symétrie $B_{1g}$ n'est pas sensible à l'ordre supraconducteur. Cette dépendance en symétrie de $\chi$"(8K) peut être reliée aux différentes dépendances en $k$ des vertex Raman pour chaque symétrie. En effet, nous avons déjà abordé cette question délicate et vu qu'à priori la symétrie $B_{2g}$ sonde essentiellement les poches électroniques en $M$, la symétrie $A_{1g}$ les poches trou en $\Gamma$, et la symétrie $B_{1g}$ aucune surface de Fermi

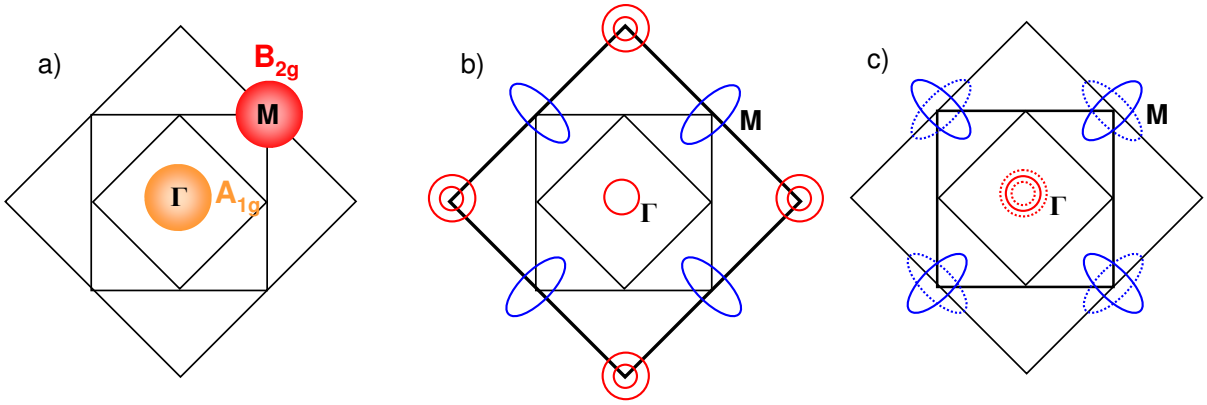



FIGURE 6.3 – a) Schéma des régions de l'espace réciproque sondées dans les symétries $B_{2g}$ et $A_{1g}$. b) Surface de Fermi du Ba-122 représentée dans la zone de Brillouin à 1Fe/maille. c) Surface de Fermi du Ba-122 représentée dans la zone de Brillouin associée à la maille tétragonale, après repliement, pour différents $k_z$ (Brouet et al., 2009).

(Mazin et al., 2010). Ceci est illustré sur la figure 6.3, sur laquelle nous rappelons aussi la surface de Fermi du Ba-122 dans la zone de Brillouin à 1Fe/maille et dans la zone de Brillouin repliée, pour différents $k_z$.

De ceci, nous pouvons déduire que les poches électroniques présentent un gap supraconducteur tel que $2\Delta_{SC} = 75 \pm 5$ cm$^{-1}$ = 9.3 $\pm$0.6 meV, d'où $\frac{2\Delta_{SC}}{k_B T_c} \sim 4.4$, et les poches trou un gap supraconducteur tel que $2\Delta_{SC} \sim 150 \pm 50$ cm$^{-1}$ $\sim$ 18.6 $\pm$6.2 meV, d'où $\frac{2\Delta_{SC}}{k_B T_c} \sim 8.7$. Ceci concorde avec les résultats d'ARPES mesurant deux gaps supraconducteurs, un qui correspond à $2\Delta_{SC} = 9$ meV autour de la poche $M$, et un à $2\Delta_{SC} = 13.4$ meV autour de la poche $\Gamma$ (Terashima et al., 2009) (voir figure 1.31). Ceci conforte l'idée que la symétrie $B_{2g}$ sonde de façon prédominante les surfaces de Fermi électroniques en $M$.

La faiblesse de la réponse Raman dans l'état supraconducteur en symétrie $A_{1g}$, comparée à la symétrie $B_{2g}$, pourrait possiblement s'expliquer par la différence de mobilité entre les porteurs, rapportée par les mesures de coefficient de Hall, où la mobilité des trous est faible devant celle des électrons (Rullier-Albenque et al., 2009). Ceci aurait pour conséquence un fort élargissement du pic de paires brisées (ou diminution du temps de vie des quasi-particules) associé au gap des poches trous. La dépendance en vecteur d'onde de la susceptibilité de spin, la composition multi-orbital de chacune des surfaces de Fermi, combinés à l'anisotropie de la masse effective et de la vitesse de Fermi produisent des disparités entre les temps de vie des électrons et des trous (Kemper et al., 2011).

### 6.1.3 Echelles d'énergie supraconductrices

Dans le premier chapitre, nous avons vu que les mesures expérimentales sur ce composé rapportent typiquement trois échelles d'énergie associées au gap supraconducteur : $2\Delta_{SC}$ = 27 - 56 - 110 $\pm$20 cm$^{-1}$. Le grand gap serait celui que l'on mesure dans la symétrie $A_{1g}$, et le gap intermédiaire serait celui que l'on mesure dans la symétrie $B_{2g}$. Nous allons

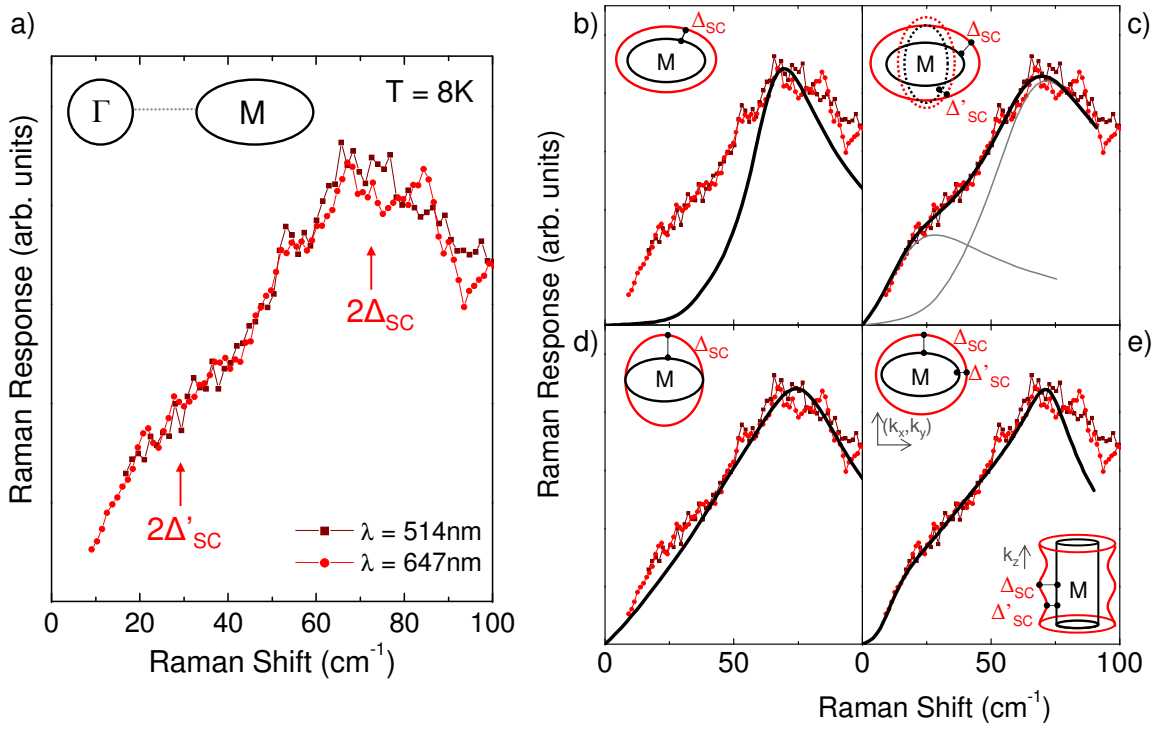



FIGURE 6.4 – a) Réponse Raman à basse température pour x = 0.065, aux basses fréquences, dans la configuration $B_{2g}$, pour les longueurs d'onde laser incidentes 514.52 et 647.1nm. Elle montre deux échelles d'énergie associées à l'ordre supraconducteur, $2\Delta_{SC}$ et $2\Delta'_{SC}$. On y superpose des calculs de réponse Raman dans l'état supraconducteur pour b) un gap $s$ isotrope, c) deux gaps $s$ isotropes, d) un gap $d$, e) et un gap $s$ anisotrope. Les schémas de surface de Fermi et des différentes symétries de gap SC sont dans la représentation à 1Fe/maille, avec $M(\pi,0)$.

maintenant voir que la composante de plus basse énergie est également présente dans le spectre de symétrie $B_{2g}$.

La figure 6.4a reporte une vue plus détaillée, sous 100cm$^{-1}$, de la réponse Raman à basse température du composé optimalement dopé, dans la symétrie $B_{2g}$. Deux courbes sont présentées, une déjà introduite utilisant la longueur d'onde d'excitation du laser à 514.52nm (vert), et une utilisant la longueur d'onde à 647.1nm (rouge). Nous avons utilisé cette autre longueur d'onde incidente car elle permet de mesurer de plus faibles décalages Raman et de descendre jusqu'à 8 cm$^{-1}$, grâce à une meilleure dispersion en cm$^{-1}$ des réseaux du spectromètre aux plus grandes longueurs d'onde[3]. Les deux spectres se superposent de façon satisfaisante et sont essentiellement identiques. Ils montrent un poids spectral important aux basses énergies en-dessous du pic principal de brisure de paires. Ainsi, en plus du pic à 75cm$^{-1}$, on observe un changement de courbure, un épaulement, à plus basse énergie autour de 20-30cm$^{-1}$. Il apparaît alors deux échelles d'énergies $2\Delta_{SC}$ et

3. le pouvoir dispersif des réseaux en cm$^{-1}$ varie en $1/\lambda^2$, d'où une meilleure réjection de la raie élastique dans le rouge.

$2\Delta'_{SC}$ liées à l'ordre supraconducteur [4] dans la configuration $B_{2g}$. La contribution de plus faible énergie semble correspondre à la troisième échelle d'énergie reportée dans le chapitre introductif. Nous ne détectons pas de seuil au-dessus de $10\text{cm}^{-1}$ et donc, la présence de poids spectral à basse énergie montre qu'il existe des excitations électroniques jusqu'aux plus basses énergies mesurées (environ 8 $\text{cm}^{-1} \approx 1$ meV). Ceci implique généralement soit des noeuds (accidentels ou non) soit de profonds minima dans le paramètre d'ordre supraconducteur, ce que nous allons maintenant discuter.

### 6.1.4 Symétrie du gap supraconducteur

Nous avons calculé la réponse Raman dans l'état supraconducteur pour différentes symétries de paramètres d'ordre SC afin de déterminer quelle symétrie du gap SC explique le mieux nos données et ces deux contributions autour de 30 et $75\text{cm}^{-1}$. Les calculs de réponse Raman standard BCS se basent sur l'expression 2.8 :

$$\chi''(\mathbf{q} \to 0, \omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \int [A(\mathbf{k}, \nu+\omega)A(\mathbf{k}, \nu) - B(\mathbf{k}, \nu+\omega)B(\mathbf{k}, \nu)][f(\nu) - f(\nu+\omega)]d\nu \quad (6.2)$$

où $\gamma_{\mathbf{k}}$ est le vertex Raman, $A(\mathbf{k}, \omega)$ et $B(\mathbf{k}, \omega)$ les fonctions spectrales normales et anormales dans l'état supraconducteur et $f(\omega)$ la fonction de Fermi Dirac. Ils sont menés à basse température pour des dispersions paraboliques donnant une surface de Fermi circulaire (mettant de côté l'ellipticité des poches $M$). Nous considérons que la réponse Raman dans la configuration $B_{2g}$ sonde principalement les poches électroniques $M$, et prenons un vertex Raman constant autour de cette surface de Fermi dans cette symétrie, admettant que la dépendance en $k$ du vertex dans l'ensemble de l'espace des phases assure que l'écrantage ne l'annule pas. Un élargissement phénoménologique $\delta$ est introduit pour prendre en compte le temps de vie fini des quasi-particules. Les calculs sont faits pour différentes symétries du paramètre d'ordre supraconducteur, avec $2\Delta_0 = 75\text{cm}^{-1}$. Pour chaque symétrie, ces gaps sont schématisés sur la figure 6.4 dans la représentation à 1Fe/maille de la surface de Fermi. Ces gaps sont représentés autour de la poche $M$ centrée en ($\pi$,0), et n'ont alors pas une symétrie d'ordre 4 mais seulement une symétrie d'ordre 2.

Nous commençons par considérer un gap $s$ isotrope sur la poche électronique $M$ :

$$\Delta_{SC} = \Delta_0$$

(sur la figure 6.4b pour $\delta = 0.2\ \Delta_0$). Il permet d'expliquer le pic principal mais ne reproduit absolument pas le poids spectral à basse énergie [5]. Il est intéressant ici de pré-

4. la présence de deux composantes dans la réponse Raman supraconductrice est d'autant plus claire pour le dopage x = 0.06, comme illustré par la suite.

5. on pourrait aussi mener une discussion similaire au cas du gap SDW, en considérant qu'une des deux bandes électroniques présente un gap SC et que l'autre n'est pas affectée par l'ordre supraconducteur. Le pic de diffusion principal à l'énergie $2\Delta_{SC}$ viendrait alors de transitions électroniques sur la bande gappée et la contribution à $2\Delta'_{SC}$ de transitions entre la bande gappée et celle non affectée par l'ordre SC. Cependant, la présence d'une bande qui ne serait pas affectée par la supraconductivité dans l'état fondamental SC paraît peu physique.

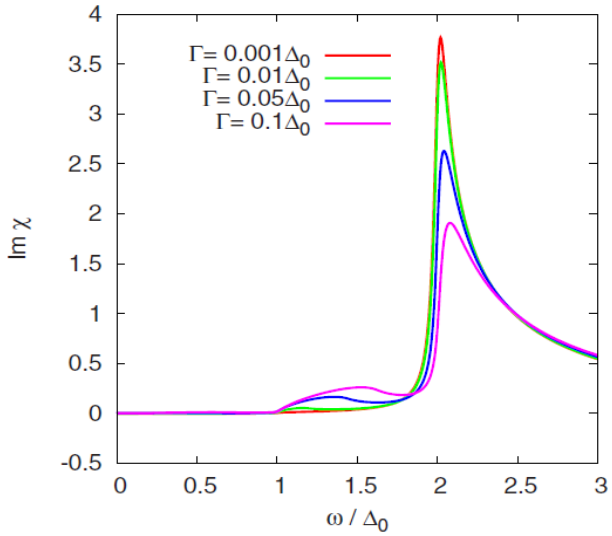



FIGURE 6.5 – Calculs théoriques de réponse Raman dans l'état supraconducteur dans le cas d'un gap $s$ isotrope, pour différents taux $\Gamma$ de diffusion interbande sur les impuretés (Boyd et al., 2010).

ciser le rôle du désordre. Il peut venir de la qualité intrinsèque de l'échantillon (présence de dislocations, de lacunes...) et de l'ajout d'impuretés non magnétiques par le dopage au cobalt. Dans un système multi-bande, le désordre implique de la diffusion intra et interbande, qui peuvent avoir des effets antagonistes. De manière générale, la diffusion intrabande sur des impuretés supprime les noeuds accidentels et conduit à des gaps complets sur les surfaces de Fermi et la présence d'un seuil dans la réponse Raman (Mishra et al., 2009), tandis qu'elle a peu d'influence sur la réponse Raman pour des noeuds imposés par la symétrie. La diffusion interbande, quant à elle, dans le cas d'une symétrie $s\pm$, implique la présence d'états intermédiaires, en créant une bande électronique d'impuretés, et induit des excitations à basse énergie sous le gap, ou 'sub-gap absorption' (Boyd et al., 2010). Globalement, le désordre rend la discussion sur la présence de noeuds délicate. Dans notre cas, l'effet du désordre, qui pourrait introduire des excitations à basse énergie via la diffusion interbande, peut difficilement expliquer un poids spectral si important aux basses fréquences (Fig.6.5). Surtout, même en présence de 'sub-gap absorption', le pic principal de brisure de paires est très asymétrique, ce qui n'est pas le cas dans nos mesures.

Nous considérons ensuite deux gaps $s$ isotropes tels que :

$$\Delta_{SC} = \Delta_0, \qquad \Delta'_{SC} = \Delta'_0$$
$$\Delta_{SC} \sim 4\Delta'_{SC}$$

(sur la figure 6.4c pour $\delta = 0.3\ \Delta_0$). Ces deux gaps reproduisent les deux contributions supraconductrices dans la réponse Raman. Ils pourraient correspondre chacun à un gap $s$ isotrope s'ouvrant sur chacune des poches électroniques $M$. Par contre, l'hypothèse dans laquelle ils pourraient venir d'un gap sur la poche trou en $\Gamma$ et un sur la poche électron en $M$ va à l'encontre des mesures dans la symétrie $A_{1g}$, des calculs de vertex Raman et

des mesures d'ARPES, et paraît donc moins probable. Dans le scénario envisagé de deux gaps $s$ isotropes sur les poches $M$, l'énergie du gap SC serait très différente sur les deux bandes électron. Nous notons toutefois que le désordre introduit pour pouvoir ajuster les courbes de façon satisfaisante est assez élevé, et rend sans doute nécessaire un traitement microscopique plus complet du désordre.

Un gap de symétrie $d$ sur la poche électronique $M$ est aussi considéré :

$$\Delta_{SC} = (sin(k_x)sin(k_y)).\Delta_0$$

(sur la figure 6.4d pour $\delta = 0.2\ \Delta_0$). La réponse Raman présente un comportement linéaire à basse fréquence et décrit bien le pic de diffusion principal, mais ne rend pas compte de l'épaulement à basse énergie. Un gap $d$ ne permet donc pas d'expliquer les deux échelles d'énergie de nos données.

Finalement, nous ajustons les courbes avec un gap supraconducteur de symétrie $s$ anisotrope :

$$\Delta_{SC} = \frac{(a + cos(k_x) + cos(k_y))}{a+2}.\Delta_0$$

(sur la figure 6.4e pour $\delta = 0.1\ \Delta_0$). La surface de Fermi serait complétement gappée (si $a > 2$) mais la valeur du gap SC varierait autour de la poche électron entre une valeur maximale $\Delta_0$ et minimale $\Delta'_0 = \frac{a-2}{a+2}.\Delta_0$. Nous obtenons un ajustement très satisfaisant de nos données avec une forte anisotropie donnant un profond minimum du gap $\Delta_0 = 7\pm2\ \Delta'_0$ ($a = 2.7\pm0.2$). Par contre, vu que la réponse Raman est sommée sur les valeurs de $k_z$ (Eq.6.2), nous ne pouvons pas distinguer une anisotropie planaire d'une anisotropie directionnelle. Nous obtenons des résulats similaires en considérant non plus un gap anisotrope dans le plan ($k_x$,$k_y$) mais un gap anisotrope dans la direction $k_z$ (Fig.6.4e). Cependant, une telle dépendance en $k_z$ du gap SC, notamment suggérée par des mesures de conductivité thermique le long de l'axe $c$ (Reid et al., 2010), viendrait plus probablement de la surface de Fermi trou tridimensionnelle centrée autour de $\Gamma$ (Malaeb et al., 2009) que de la poche électron bidimensionnelle qui est sondée dans la symétrie $B_{2g}$.

L'interprétation de $\Delta_{SC}$ et $\Delta'_{SC}$ comme étant issus de l'anisotropie du gap supraconducteur semble la plus raisonable car, entre autre, elle permet de comprendre les disparités des résultats expérimentaux dans ce composé (voire dans l'ensemble de la famille des supraconducteurs à base de fer). Tandis que certains invoquent une supraconductivité nodale (Muschler et al., 2009, Gordon et al., 2009b), d'autres excluent la présence de noeuds (Terashima et al., 2009, Luan et al., 2011, Tanatar et al., 2010c, Tortello et al., 2010). Cette sensibilité peut se comprendre par des noeuds accidentels dont l'existence, qui est intrinséquement liée à une forte anisotropie du gap SC, peut dépendre de la qualité des échantillons. Cette interprétation est de plus cohérente avec des calculs basés sur la supraconductivité médiée par les fluctuations de spin (Chubukov et al., 2009, Maier et al., 2009). Donc, nos résultats de spectroscopie Raman indiquent deux composantes supraconductrices autour de la surface de Fermi électronique en $M$, certainement liées à la forte anisotropie d'un gap $s$, même si la possibilité de deux gaps différents sur chacune des poches électroniques ne peut pas être exclue.

En mettant en commun toutes les techniques expérimentales pour le dopage optimal, l'interprétation la plus fédératrice et la plus générale serait un gap supraconducteur s'ouvrant autour de la poche $\Gamma$ en centre de zone donnant une première échelle d'énergie SC, et un autre gap supraconducteur s'ouvrant autour de la poche $M$ en bord de zone donnant lieu à deux échelles d'énergies SC. La symétrie du gap sur les surfaces de Fermi de type trou reste à déterminer mais serait plutôt de symétrie $s$. Celle sur les surfaces de Fermi de type électron serait aussi de symétrie $s$, dont les deux composantes pourrait venir soit de deux gaps $s$ différents sur chacune des poches $M$, soit plus probablement d'une forte anisotropie. L'ensemble des travaux théoriques semblent fortement soutenir l'idée d'un gap de symétrie 'extended-s±', où le gap $s$ isotrope en $\Gamma$ et $s$ anisotrope en $M$ sont déphasés de $\pi$. Cette symétrie est la plus largement discutée, et aucun résultat pour le moment ne semble aller à l'encontre de cette interprétation, même si d'autres symétries sont envisageables. Elle découlerait naturellement d'une interaction d'appariement répulsive d'origine coulombienne (dont la contribution principale viendrait des fluctuations magnétiques). Malheureusement, peu d'informations sur la phase du paramètre d'ordre supraconducteur sont disponibles, et le changement de signe du paramètre d'ordre des bandes $\Gamma$ à $M$ avancé reste à confirmer.

## 6.2 Réponse Raman dans la phase de coexistence des ordres SDW et SC

Après avoir caractérisé les phases SDW et SC indépendamment, nous nous intéressons à la phase de coexistence SDW+SC. Pour cela, nous avons mesuré la réponse Raman à basse température pour différents dopages afin de comparer l'état supraconducteur en présence et en l'absence de l'ordre magnétique.

### 6.2.1 Mesures expérimentales

Les réponses Raman dans l'état normal, juste au-dessus de $T_c$, et dans l'état supraconducteur, à basse température, pour les dopages x = 0.055, 0.06, 0.065, 0.07, 0.075 et 0.1, dans la configuration $B_{2g}$ sont présentées sur la figure 6.7a. Les composés dopés x = 0.055 et 0.06 montrent une transition magnétique (resp. à $T_N$ = 41 et 31K) et donc présentent les deux ordres SDW+SC à basse température, tandis qu'aucun ordre SDW n'est reporté dans les autres cristaux au-dessus de $T_c$ (voir le diagramme de phase de la figure 6.7b). Pour ce qui est de la configuration $A_{1g}$, nous ne détectons plus de signature de la supraconductivité dès que l'on s'écarte du dopage optimal, comme illustré sur la figure 6.6.

Toutes les réponses $B_{2g}$ montrent un pic de brisure de paires de Cooper distinct dans l'état supraconducteur, mais son intensité globale varie significativement en dopage [6]. La dépendance en dopage de l'aire du pic de brisure de paires est extraite en prenant l'aire

6. les spectres ont été renormalisés à haute énergie ($\omega > 200$ cm$^{-1}$). Il est à priori délicat de comparer les intensités mais l'évolution absolue, similaire à celle relative à l'état normal, est suffisamment marquée pour dégager une tendance robuste.

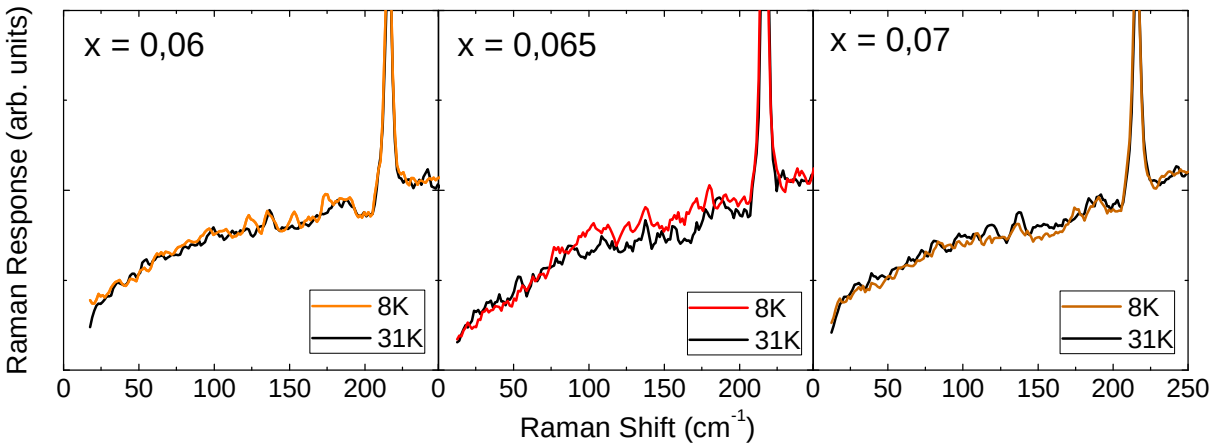



FIGURE 6.6 – Réponses Raman dans l'état normal, juste au-dessus de $T_c$, et dans l'état supraconducteur, à basse température, pour les dopages x = 0.06, 0.065, et 0.07 dans la configuration $A_{1g}$.

sous la courbe de la réponse Raman dans l'état supraconducteur $\int_{15cm^{-1}}^{130cm^{-1}} \chi''(\omega)d\omega$, qui est proportionnelle à la densité de paires de Cooper dans le cadre de la théorie BCS selon l'équation 6.1 (Blanc et al., 2009) (triangles gauches sur la figure 6.7c). On retrouve tout à fait la même dépendance en dopage décrivant l'aire du pic SC en prenant l'aire positive sous la courbe de la réponse Raman dans l'état supraconducteur à laquelle on a soustrait la courbe de l'état normal (triangles droites sur la figure 6.7c). La dépendance en x de l'aire du pic SC est étroitement piquée au dopage optimal x = 0.065. Ceci signifie que la densité de paires de Cooper est largement diminuée dès que l'on s'éloigne du dopage optimal, ou plutôt, qu'elle est particulièrement importante au dopage optimal[7]. On peut noter que les mesures de longueur de pénétration de London et de chaleur spécifique montrent une évolution piquée autour du dopage optimal de la densité superfluide et du saut de chaleur spécifique normalisé, même si ces évolutions valent sur une plus large gamme de dopage (Luan et al., 2011,Hardy et al., 2010a). Nous notons toutefois que l'aire que nous mesurons ici ne concerne que les paires de Cooper des poches électroniques et ne contient pas celles des poches trous.

Pour expliquer la diminution du nombre de paires de Cooper $N_{CP}$ en dehors du dopage optimal, nous nous tournons d'abord vers le désordre. L'ajout de cobalt augmente à priori le désordre, et donc la diffusion sur les impuretés, d'où la diminution de $N_{CP}$ du côté surdopé du dôme supraconducteur. Du côté sous-dopé, on comprend bien que la présence de la phase magnétique puisse entrer en compétition avec la formation de paires de Cooper, d'où la quantité $N_{CP}$ qui diminue. Cependant, la résistivité résiduelle extraite des mesures de transport diminue sur la gamme de dopage étudiée (Rullier-Albenque et al., 2009), indiquant plutôt une diminution de l'impact désordre avec x. Une autre façon d'aborder cette question est plutôt de considérer que $N_{CP}$ est particulièrement intense au dopage optimal. A ce dopage critique où $N_{CP}$ diverge, la phase SDW disparaît, la $T_c$ est maximale,

7. ce comportement est très différent du cas des cuprates, où l'aire du pic $B_{1g}$ dans l'état supraconducteur ne fait qu'augmenter en dopage (Blanc et al., 2009).

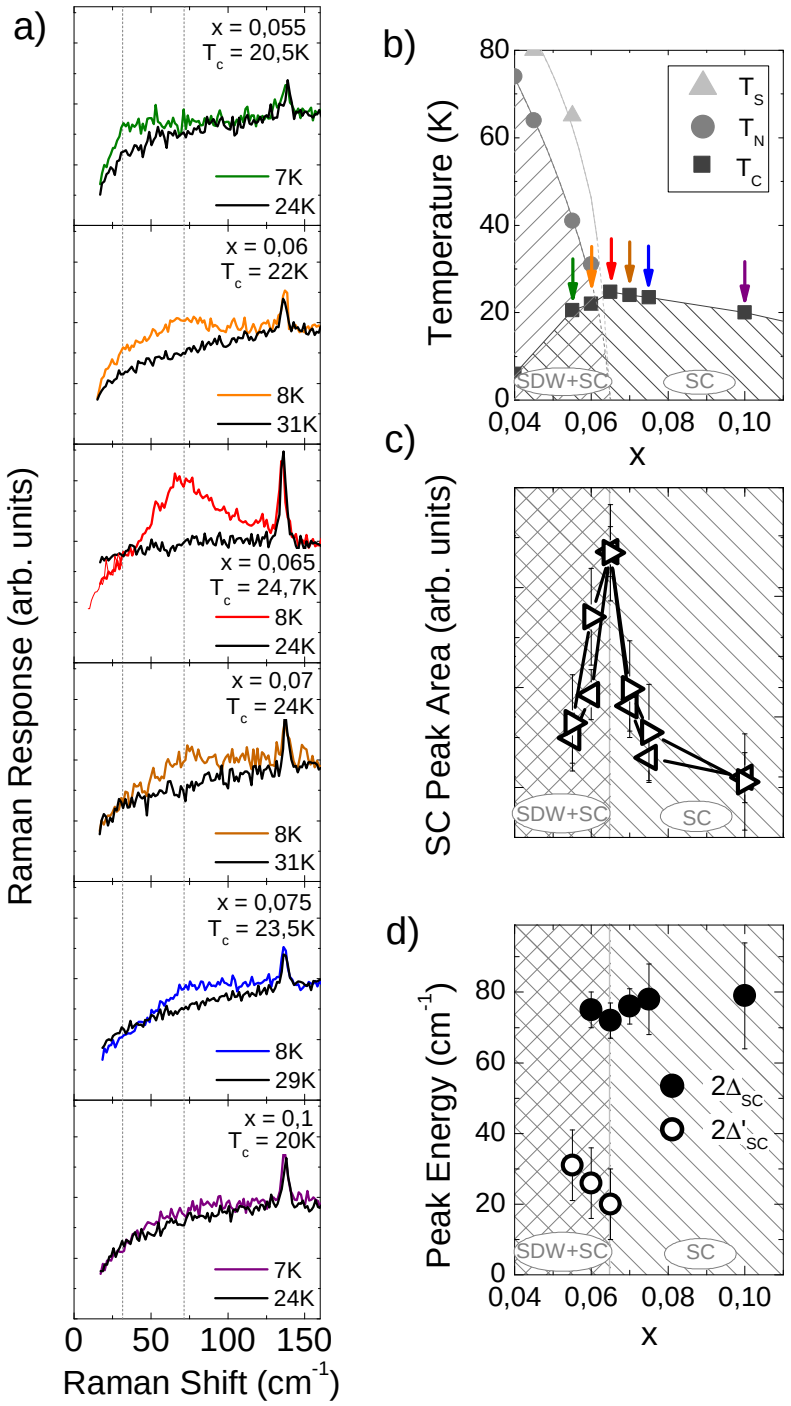



FIGURE 6.7 – a) Réponses Raman dans l'état normal, juste au-dessus de $T_c$, et dans l'état supraconducteur, à basse température, pour les dopages x = 0.055, 0.06, 0.065, 0.07, 0.075 et 0.1, dans la configuration $B_{2g}$. b) Diagramme de phase du composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, sur lequel les flèches indiquent les transitions supraconductrices étudiées. c) Aire du pic de brisure de paires de Cooper en fonction du dopage. d) Energies associées à la réponse Raman supraconductrice en fonction du dopage.

et il existe encore des fluctuations importantes à $T_c$, comme le montre la présence du pic quasi-élastique (Fig.6.1a). Ces observations suggèrent la présence éventuelle d'un point critique quantique autour de x = 0.065.

### 6.2.2 Evolution en dopage du gap supraconducteur

Nous avons observé deux échelles d'énergie à $2\Delta_{SC}$ et $2\Delta'_{SC}$ dans la réponse supraconductrice pour cette configuration $B_{2g}$ au dopage optimal. De même, nous essayons d'extraire ces deux échelles d'énergie pour les autres dopages (Fig.6.7d). Les réponses supraconductrices plus faibles pour les dopages x = 0.07, 0.075 et 0.1 du côté sur-dopé ne permettent pas une extraction quantitativement fiable d'une contribution à basse énergie. Cependant, le poids spectral à basse énergie est toujours important sous le pic principal à 75cm$^{-1}$, indiquant la présence d'excitations à basse énergie. Nous ne reportons que l'énergie du pic principal à $2\Delta_{SC}$ pour ces dopages qui évolue peu, tout en précisant qu'il existe certainement soit une autre contribution à une très faible énergie $2\Delta'_{SC}$, en-dessous de 20cm$^{-1}$, soit des noeuds dans le gap. En ce qui concerne le côté sous-dopé, nous retrouvons les deux contributions au dopage x = 0.06, mais la contribution à plus haute énergie est absente au dopage x = 0.055. Les énergies reportées sur la figure 6.7d et leurs évolutions en dopage sont cohérentes avec les valeurs et les dépendances en dopage des deux gaps extraits des mesures de chaleur spécifique (Hardy et al., 2010a).

La façon dont la réponse Raman à basse température évolue diffère drastiquement entre les cristaux sous-dopés (x = 0.055 et 0.06), où les ordres SDW et SC coexistent, et les cristaux sur-dopés (x = 0.07, 0.075 et 0.1), présentant uniquement la phase SC (voir diagramme de phase de la figure 6.8a). Pour illustrer cette forte différence, nous superposons d'un côté les réponses Raman à basse température pour les cristaux x = 0.055 et 0.06 et d'un autre côté celles pour les cristaux x = 0.07 et 0.1 (Fig.6.8b et d). Nous représentons en plus la soustraction entre la réponse Raman à basse température dans l'état SC et dans l'état normal au-dessus de $T_c$, pour clarifier la composition spectrale du pic de brisure de paires (Fig.6.8c et e).

#### Régime sur-dopé

Dans le régime sur-dopé, la réponse Raman dans l'état supraconducteur reste dominée par un pic principal de brisure de paires de Cooper centré autour de 75cm$^{-1}$ (Fig.6.8e). La symétrie du gap supraconducteur, quant à elle, devient difficile à discuter car les spectres ne descendent pas à très basse fréquence (que jusqu'à 18cm$^{-1}$), et les intensités sont faibles. La présence claire de poids spectral à basse énergie nous permet d'exclure l'existence d'un seuil au-dessus d'environ 18cm$^{-1}$. Il indique que, dans l'hypothèse d'un gap $s$ anisotrope sur la poche électron $M$, les minima du gap SC seraient très profonds et pourraient même s'annuler. Plusieurs techniques expérimentales reportent un changement dans la symétrie du gap supraconducteur en dopage (Muschler et al., 2009, Gordon et al., 2009a, Tanatar et al., 2010c), qui serait relié à un changement d'anisotropie du gap. La nature de l'interaction d'appariement ne changerait pas mais l'anisotropie du potentiel d'interaction pourrait évoluer en dopage. Notamment, les mesures de conductivité ther-

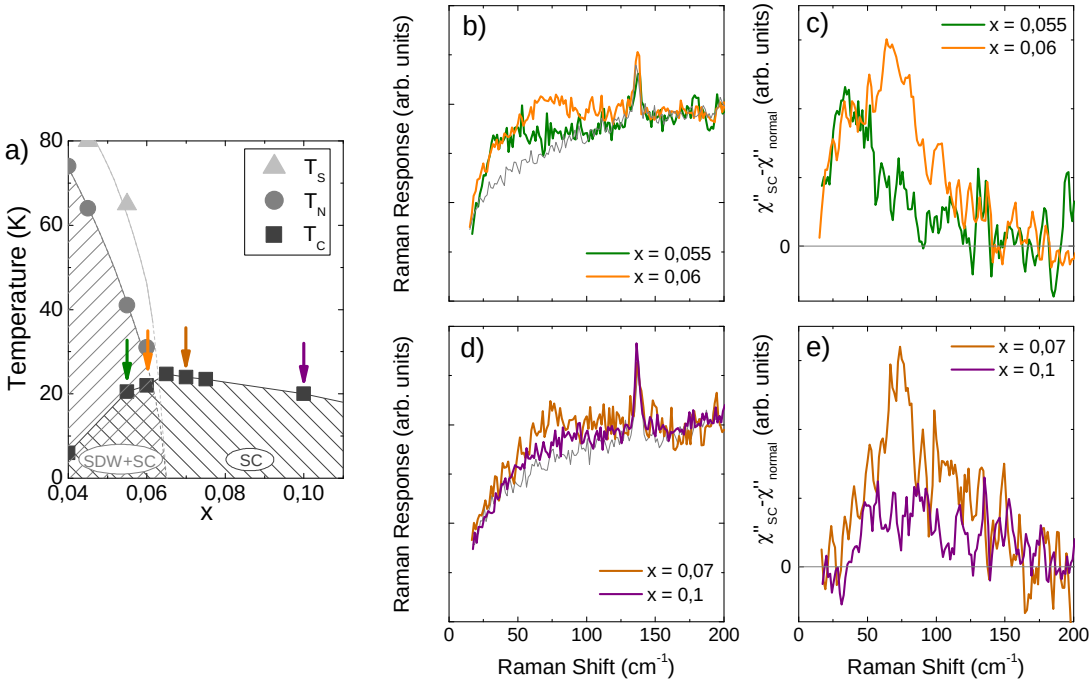



FIGURE 6.8 – a) Diagramme de phase du composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, sur lequel les flèches indiquent les composés étudiés du côté sous-dopé, et du côté sur-dopé. b) (resp. d)) Réponse Raman à basse température pour les dopages x = 0.055 et 0.06 (resp. x = 0.07 et 0.1) dans la configuration $B_{2g}$. La courbe grise représente l'état normal au-dessus de $T_c$. c) (resp. e)) Soustraction entre $\chi$" dans l'état supraconducteur et dans l'état normal pour les dopages x = 0.055 et 0.06 (resp. x = 0.07 et 0.1).

mique reportent une augmentation de l'anisotropie avec x (Tanatar et al., 2010c). Nos résultats pourraient être cohérents avec une diminution de l'énergie des minima du gap. Cependant, il faudrait aussi prendre en compte le désordre dans cette discussion, mais son effet est malheureusement mal quantifié car il résulte de la compétition entre la diffusion intra et interbande, qui respectivement soit enlève les noeuds accidentels soit crée des excitations de basse énergie.

### Régime sous-dopé

D'un autre côté, tandis que le poids spectral global de la réponse Raman à basse température reste centrée sur le pic principal à $2\Delta_{SC}$ dans le régime sur-dopé, il se déplace graduellemnt vers les plus basses énergies dans la phase SDW+SC du côté sous-dopé. Cette évolution ne résulte pas d'une diminution progressive dans l'énergie du gap, mais plutôt d'une diminution graduelle de l'intensité du pic de brisure de paires à $2\Delta_{SC}$ en allant du dopage x = 0.065 à 0.055. La disparition de cette contribution à mesure que l'on entre dans la phase SDW+SC fait que l'épaulement visible à beaucoup plus basse énergie autour de 30cm$^{-1}$ domine finalement la réponse supraconductrice pour x = 0.055 (Fig.6.8b). La figure 6.8c illustre bien le contraste entre le dopage x = 0.06, qui présente toujours les deux contributions observées au dopage optimal autour de 35 et 75cm$^{-1}$, et le

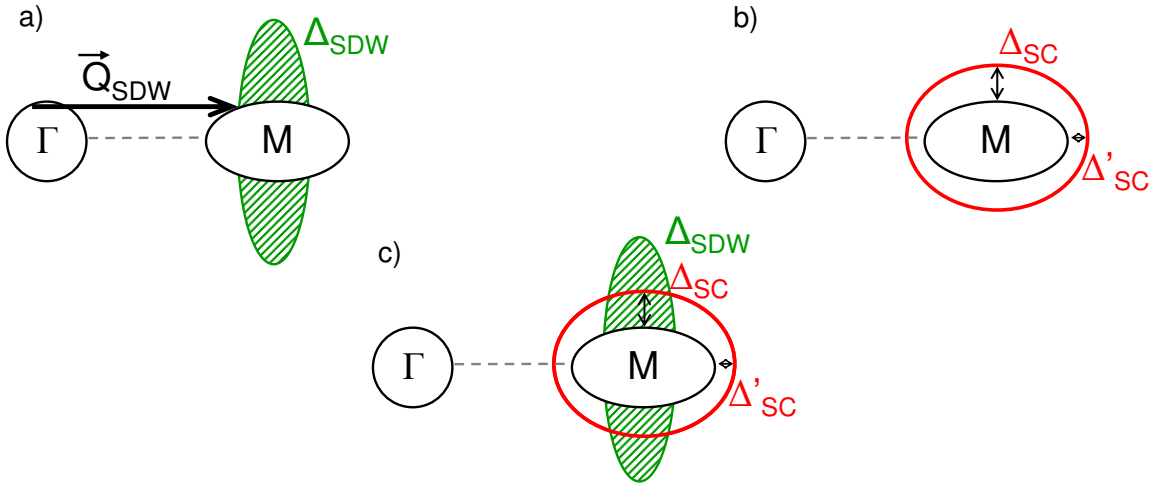



FIGURE 6.9 – Illustration des paramètres d'ordres magnétiques et supraconducteurs dans les phases a) SDW, b) SC et c) SDW+SC.

dopage x = 0.055 qui ne contient plus que la contribution à basse énergie. Cette drastique réduction dans l'échelle d'énergie d'appariement apparente, qui intervient sur une faible gamme de dopage, ne peut pas être attribuée aux variations de température critique. En effet, les dopages x = 0.055 et x = 0.1, qui ont des $T_c$ similaires, ont cependant des énergies de pic de brisure de paires quantitativement différentes. Ces observations sont plutôt la conséquence directe de la compétition entre les phases magnétique et supraconductrice.

### 6.2.3 Compétition entre les ordres SDW et SC

Nos observations expérimentales nous ont conduit à la conclusion que la présence de la phase magnétique SDW, coexistant avec la phase supraconductrice SC, supprime la contribution à $2\Delta_{SC}$ dans la réponse Raman à basse température. Ceci suggère que la phase SDW est bien en compétition avec la phase SC. En effet, l'établissement de chacun de ces deux ordres SDW et SC conduit à l'ouverture d'un gap dans le spectre des excitations électroniques au niveau de Fermi. Mais, vu que les états électroniques au niveau de Fermi sont tous issus des mêmes orbitales $d$ du fer, ces deux ordres sont en compétition pour les mêmes états électroniques, et les électrons des orbitales du fer interviennent dans les deux phénomènes. Cette compétition est notamment illustrée par des mesures de neutrons montrant une diminution du paramètre d'ordre magnétique $M(Fe)^2$ sous $T_c$ (Fig.1.39) (Pratt et al., 2009, Fernandes et al., 2010b).

Une façon de comprendre la coexistence entre ces deux ordres en compétition est qu'ils s'établissent sur différentes zones de la surface de Fermi. Comme nous l'avons déjà vu, lorsque l'ordre SDW s'établit, il détruit partiellement les surfaces de Fermi en $M$. L'emboîtement des poches circulaires trou et elliptiques électron est imparfait et la partie allongée des poches électroniques en $M$ n'est pas affectée par l'ordre magnétique (Fig.6.9a). Ceci est bien compris dans une image simple de repliement des bandes conduisant à l'ouverture du gap SDW. L'ordre supraconducteur est dominé par le caractère SDW dans les régions

où la surface de Fermi est déjà gappée par l'ordre SDW, et s'établit dans les régions non affectées par le magnétisme (Vorontsov et al., 2010, Fernandes et al., 2010b, Kato and Machida, 1988). Dans le cas d'un gap anisotrope sur la poche $M$, nos données impliquent que le gap SC est maximum précisément là où le gap SDW s'ouvre (Fig.6.9b). Ainsi, en entrant dans la phase SDW+SC à basse température, le gap SDW supprimerait la contribution supraconductrice à $2\Delta_{SC}$, tout en laissant non affectée la contribution à $2\Delta'_{SC}$ (Fig.6.9c). De façon similaire, dans un modèle à deux gaps, le gap SDW s'ouvrirait sur la poche électronique associée au gap de haute énergie, laissant l'autre poche associée au gap de basse énergie non affectée. Dans les deux cas, la forte connection entre les anisotropies des gaps magnétiques et supraconducteurs suggère une origine microscopique commune, qui pourrait être l'interaction coulombienne interbande (Wang et al., 2009).

En conclusion, nos résultats illustrent directement la compétition entre les ordres SDW et SC pour les mêmes états électroniques au niveau de Fermi. Ils soulignent la relation délicate entre le magnétisme et la supraconductivité, qui semble être une caractéristique générique des supraconducteurs à base de fer. Cette question centrale de la compétition et/ou coexistence entre différents ordres électroniques se retrouve plus généralement dans la physique des systèmes fortement corrélés. Notre étude prend un large intérêt en adressant l'impact d'un ordre magnétique directement sur les propriétés supraconductrices, comme l'amplitude du gap et sa symétrie. L'équilibre fragile entre ces deux phases dépend du paramètre x : le dopage permet de basculer d'une phase à l'autre, à priori en changeant la taille respective des surfaces de Fermi et les propriétés d'emboîtement correspondantes. Les interactions coulombiennes interbandes seraient alors au coeur du mécanisme d'appariement et méneraient naturellement à un paramètre d'ordre qui change de signe entre les différentes surfaces de Fermi, favorisant la coexistence entre les ordres SDW et SC, contrairement à un gap $s{+}{+}$ classique (Mazin et al., 2008,Kuroki et al., 2008, Wang et al., 2009). Les anisotropies des gaps SDW et SC, qui seraient toutes deux liées aux interactions interbandes, seraient ainsi fortement connectées. Pour résumer simplement, dans la coexistence et/ou compétition des ordres SDW et SC, la supraconductivité est défavorisée par l'ordre magnétique mais favorisée par les fluctuations magnétiques.

# Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des phases magnétique et supraconductrice des pnictures de fer par diffusion Raman. Ces nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique ouvrent un nouveau champ d'investigation du mécanisme d'appariement des électrons, à l'origine du phénomène de supraconduction. Dans ces systèmes, le magnétisme et la supraconductivité sont des phases en compétititon, où le dopage $x$ déstabilise l'ordre magnétique au profit de l'ordre supraconducteur. En particulier, dans le composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ que nous avons étudié, ces deux ordres coexistent à l'échelle atomique sur une certaine gamme de dopage. De nos résultats ressort l'interaction forte entre les degrés de liberté structuraux, magnétiques et électroniques dans ce composé.

D'abord, nous avons présenté l'étude des excitations vibrationnelles du cristal à travers la transition magnéto-structurale. Le comportement du phonon du fer hors des plans Fe-As est bien compris par des effets anharmoniques dû au couplage phonon-phonon et des effets du couplage électron-phonon via une diminution de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, induite par l'ouverture d'un gap d'onde de densité de spin (SDW) sous la température de Néel. Le dédoublement du phonon fer-arsenic dans les plans Fe-As est directement lié à la distorsion orthorhombique et est amplifié par le couplage spin-phonon, que nous avons discuté dans un modèle localisé et itinérant. Les règles de séléction du phonon de l'arsenic hors des plans Fe-As traduisent la forte anisotropie des degrés de liberté électroniques, qui persiste en dopage. L'allure asymétrique de type Fano de ce mode de vibration est caractérisique d'un fort couplage aux électrons. Notre étude des phonons à travers la transition magnéto-structurale révèle une forte intricaction entre les degrés de liberté structuraux, magnétiques et électroniques. La forte anisotropie planaire des propriétés du système se retrouve donc à tous ces niveaux, via le couplage spin-phonon-électron.

Ensuite, nous nous sommes concentrés sur l'évolution du continuum des excitations électroniques à travers la transition magnéto-structurale. La redistribution de poids spectral dans la phase magnétique est la conséquence de l'ouverture d'un gap SDW à basse température. Après avoir discuté la dépendance en symétrie de la réponse Raman en terme d'ordre orbital, ce qui s'est avéré inapproprié, nous avons abordé un modèle de repliement de la structure électronique conduisant à l'anticroisement de certaines bandes et à l'ouverture d'un gap SDW au niveau de Fermi, tandis que d'autres bandes se croisent sans interagir. Nos mesures permettent une meilleure compréhension de l'impact du magnétisme sur la structure électronique, qui diminue en dopage. Parallélement, l'observation d'un pic quasi-élastique autour de la transition magnéto-structurale indique la présence de fluctuations de densité d'énergie.

Finalement, le continuum électronique a été sondé dans l'état supraconducteur (SC), au dopage optimal. La réponse Raman dans l'état supraconducteur montre trois échelles d'énergie : une dans la configuration $A_{1g}$ qui correspond au gap SC sur la poche trou au centre de la zone de Brillouin, et deux dans la configuration $B_{2g}$ qui correspondent au gap SC sur la poche électron au bord de la zone de Brillouin. Ces deux dernières composantes spectrales sont certainement liées à une forte anisotropie du gap SC autour de la poche électron. L'évolution de la réponse Raman dans l'état supraconducteur le long du dôme supraconducteur est particulièrement intéressante du côté sous-dopé, où les ordres SDW et SC coexistent. Nos résultats illustrent la compétition entre ces deux ordres pour les mêmes états électroniques au niveau de Fermi, dans la mesure où le magnétisme supprime une des composantes du gap supraconducteur. Ils soutiennent l'approche dans laquelle les ordres SDW et SC s'établissent sur différentes portions de la surface de Fermi.

Nos résultats soulignent le lien fort entre la structure, le magnétisme et la supraconductivité, qui semble être une caractéristique générique des supraconducteurs à base de fer. Les anisotropies structurales, magnétiques et supraconductrices sont fortement connectées, suggérant une origine commune aux instabilités qui conduisent à ces transitions de phase. Les interactions coulombiennes interbandes semblent prédominantes dans le mécanisme d'appariement des électrons.

Les perspectives dans l'étude et la compréhension des pnictures de fer consistent essentiellement à unifier les résultats des différentes techniques expérimentales et trouver un fil conducteur décrivant la supraconductivité à haute température critique des pnictures de fer. La comparaison entre les composés d'une même famille, de plusieurs familles, et aussi entre des composés de natures différentes (conventionnel, organique, fermions lourds, cuprates) doit encore être développée pour clairement identifier les raisons pour lesquelles un composé supraconducteur a une haute température critique.

# Bibliographie


Abrahams, E. and Si, Q. (2011). Quantum criticality in the iron pnictides and chalcogenides. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23 :223201.

Abrikosov, A. A. (1952). Vliyanie razmerov na kriticheskoe pole sverkhprovodnikov vtoroi gruppy. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 86 :489.

Akrap, A., Tu, J. J., Li, L. J., Cao, G. H., Xu, Z. A., and Homes, C. C. (2009). Infrared phonon anomaly in $BaFe_2As_2$. *Physical Review B*, 80 :180502.

Analytis, J. G., McDonald, R. D., Chu, J.-H., Riggs, S. C., Bangura, A. F., Kucharczyk, C., Johannes, M., and Fisher, I. R. (2009). Quantum oscillations in the parent pnictide $BaFe_2As_2$ : Itinerant electrons in the reconstructed state. *Physical Review B*, 80 :064507.

Arcon, D., Jeglic, P., Zorko, A., Potocnik, A., Ganin, A. Y., Takabayashi, Y., Rosseinsky, M. J., and Prassides, K. (2010). Coexistence of localized and itinerant electronic states in the multiband iron-based superconductor $FeSe_{0.42}Te_{0.58}$. *Physical Review B*, 82 :140508.

Asano, S. and Yamashita, J. (1967). Band Theory of Antiferromagnetic Chromium. *Journal of the Physical Society of Japan*, 23 :714.

Ashcroft, N. and Mermin, N. (2002). *Physique des Solides*. EDP Sciences.

Balkanski, M. and Wallis, R. F. (1986). *Many-Body Aspects of Solid State Specroscopy*. North-Holland Physics Publishing.

Balkanski, M., Wallis, R. F., and Haro, E. (1983). Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Physical Review B*, 28 :1928.

Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R. (1957). Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108 :1175.

Barker, A. S. and Ditzenberger, J. A. (1970). Optical Studies of Antiferromagnetism in Chromium and Its Alloys. *Physical Review B*, 1 :4378.

Basov, D. N. and Chubukov, A. V. (2011). Manifesto for a higher $T_c$. *Nature Physics*, 7 :272.

Berk, N. F. and Schrieffer, J. R. (1966). Effect of Ferromagnetic Spin Correlations on Superconductivity. *Physical Review Letters*, 17 :433.

Bilbro, G. and McMillan, W. L. (1976). Theoretical model of superconductivity and the martensitic transformation in $A15$ compounds. *Physical Review B*, 14 :1887.

Bittar, E. M., Adriano, C., Garitezi, T. M., Rosa, P. F., Mendonca-Ferreira, L., Garcia, F., Azevedo, G. d. M., Pagliuso, P. G., and Granado, E. (2011). Co Substitution Effects on the Fe Valence in the $BaFe_2As_2$ Superconducting System : a Hard X-Ray Absorption Spectroscopy Study. *arXiv*, 1107.0962.

Blanc, S. (2011). *Influence de l'anisotropie de la dynamique des quasi-particules sur l'état normal et supraconducteur des cuprates*. PhD thesis, Université Paris Diderot Paris 7.

Blanc, S., Gallais, Y., Sacuto, A., Cazayous, M., Méasson, M. A., Gu, G. D., Wen, J. S., and Xu, Z. J. (2009). Quantitative Raman measurement of the evolution of the Cooper-pair density with doping in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ superconductors. *Physical Review B*, 80 :140502.

Blumberg, G., Mialitsin, A., Dennis, B., Zhigadlo, N., and Karpinski, J. (2007). Multi-gap superconductivity in $MgB_2$ : Magneto-Raman spectroscopy. *Physica C : Superconductivity*, 456 :75.

Boekelheide, Z., Helgren, E., and Hellman, F. (2007). Spin-density wave in polycrystalline Cr films from infrared reflectivity. *Physical Review B*, 76 :224429.

Boeri, L., Calandra, M., Mazin, I., Dolgov, O., and Mauri, F. (2010). Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in $BaFe_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :020506.

Boeri, L., Dolgov, O. V., and Golubov, A. A. (2008). Is $LaFeAsO_{1-x}F_x$ an Electron-Phonon Superconductor ? *Physical Review Letters*, 101 :026403.

Bonville, P., Rullier-Albenque, F., Colson, D., and Forget, A. (2010). Incommensurate spin density wave in Co-doped $BaFe_2As_2$. *Europhysics Letters*, 89 :67008.

Boyd, G., Hirschfeld, P., and Devereaux, T. (2010). Effect of disorder on the electronic Raman scattering in the superconducting state of iron pnictides. *Physical Review B*, 82 :134506.

Brouet, V., Fuglsang Jensen, M., Nicolaou, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fevre, P., Bertran, F., Forget, A., and Colson, D. (2011). Orbitally resolved lifetimes in $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ measured by ARPES. *arXiv*, 1105.5604.

Brouet, V., Marsi, M., Mansart, B., Nicolaou, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Bertran, F., Rullier-Albenque, F., Forget, A., and Colson, D. (2009). Nesting between hole and electron pockets in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (x=0-0.3) observed with angle-resolved photoemission. *Physical Review B*, 80 :165115.

Brouet, V., Rullier-Albenque, F., Marsi, M., Mansart, B., Aichhorn, M., Biermann, S., Faure, J., Perfetti, L., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Bertran, F., Forget, A., and Colson, D. (2010). Significant Reduction of Electronic Correlations upon Isovalent Ru Substitution of $BaFe_2As_2$. *Physical Review Letters*, 105 :087001.

Brown, A., Zemansky, M., and Boorse, H. (1953). The Superconducting and Normal Heat Capacities of Niobium. *Physical Review*, 92 :52.

Brown, P., Chatterji, T., Stunault, A., Su, Y., Xiao, Y., Mittal, R., Brückel, T., Wolf, T., and Adelmann, P. (2010). Magnetization distribution in the tetragonal phase of $BaFe_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :024421.

Bud'ko, S. L., Ni, N., and Canfield, P. C. (2009). Jump in specific heat at the superconducting transition temperature in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ and $Ba(Fe_{1-x}Ni_x)_2As_2$ single crystals. *Physical Review B*, 79 :220516.

Calderón, M. J., Valenzuela, B., and Bascones, E. (2009). Tight-binding model for iron pnictides. *Physical Review B*, 80 :094531.

Canfield, P. C. and Bud'ko, S. L. (2010). FeAs-Based Superconductivity : A Case Study of the Effects of Transition Metal Doping on $BaFe_2As_2$. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1 :27.

Cano, A., Civelli, M., Eremin, I., and Paul, I. (2010). Interplay of magnetic and structural transitions in iron-based pnictide superconductors. *Physical Review B*, 82 :020408.

Chainani, A., Yokoya, T., Kiss, T., and Shin, S. (2000). Photoemission spectroscopy of the strong-coupling superconducting transitions in lead and niobium. *Physical Review Letters*, 85 :1966.

Chauvière, L., Gallais, Y., Cazayous, M., Méasson, M., Sacuto, A., Colson, D., and Forget, A. (2010). Impact of the spin-density-wave order on the superconducting gap of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :180521.

Chauvière, L., Gallais, Y., Cazayous, M., Méasson, M. A., Sacuto, A., Colson, D., and Forget, A. (2011). Raman scattering study of spin-density-wave order and electron-phonon coupling in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 84 :104508.

Chauvière, L., Gallais, Y., Cazayous, M., Sacuto, A., Méasson, M., Colson, D., and Forget, A. (2009). Doping dependence of the lattice dynamics in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ studied by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 80 :094504.

Chen, C.-C., Maciejko, J., Sorini, A., Moritz, B., Singh, R., and Devereaux, T. (2010a). Orbital order and spontaneous orthorhombicity in iron pnictides. *Physical Review B*, 82 :100504.

Chen, C.-T., Tsuei, C. C., Ketchen, M. B., Ren, Z.-A., and Zhao, Z. X. (2010b). Integer and half-integer flux-quantum transitions in a niobium-iron pnictide loop. *Nature Physics*, 6 :260.

Chen, Z., Dong, T., Ruan, R., Hu, B., Cheng, B., Hu, W., Zheng, P., Fang, Z., Dai, X., and Wang, N. (2010c). Measurement of the c-Axis Optical Reflectance of $AFe_2As_2$ (A=Ba, Sr) Single Crystals : Evidence of Different Mechanisms for the Formation of Two Energy Gaps. *Physical Review Letters*, 105 :097003.

Cheng, P., Shen, B., Mu, G., Zhu, X., Han, F., Zeng, B., and Wen, H.-H. (2009). High-$T_c$ superconductivity induced by doping rare-earth elements into CaFeAsF. *Europhysics Letters*, 85 :67003.

Choi, K.-Y., Lemmens, P., Eremin, I., Zwicknagl, G., Berger, H., Sun, G. L., Sun, D. L., and Lin, C. T. (2010). Self-energy effects and electron-phonon coupling in Fe-As superconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22 :115802.

Choi, K.-Y., Ni, N., Bud'ko, S. L., and Canfield, P. C. (2008). Lattice and electronic anomalies of $CaFe_2As_2$ studied by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 78 :212503.

Christianson, A., Lumsden, M., Nagler, S., MacDougall, G., McGuire, M., Sefat, A., Jin, R., Sales, B., and Mandrus, D. (2009). Static and Dynamic Magnetism in Underdoped Superconductor $BaFe_{1.92}Co_{0.08}As2$. *Physical Review Letters*, 103 :087002.

Chu, J.-H., Analytis, J., Kucharczyk, C., and Fisher, I. (2009). Determination of the phase diagram of the electron-doped superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 79 :014506.

Chu, J.-H., Analytis, J. G., De Greve, K., McMahon, P. L., Islam, Z., Yamamoto, Y., and Fisher, I. R. (2010). In-Plane Resistivity Anisotropy in an Underdoped Iron Arsenide Superconductor. *Science*, 329 :824.

Chuang, T.-M., Allan, M. P., Lee, J., Xie, Y., Ni, N., Bud'ko, S. L., Boebinger, G. S., Canfield, P. C., and Davis, J. C. (2010). Nematic electronic structure in the "parent" state of the iron-based superconductor $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Science*, 327 :181.

Chubukov, A., Vavilov, M., and Vorontsov, A. (2009). Momentum dependence and nodes of the superconducting gap in the iron pnictides. *Physical Review B*, 80 :140515.

Cowley, R. A. and Coombs, G. J. (1973). Paraelectric, piezoelectric and pyroelectric crystals : II Phase transitions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 6 :143.

Cyrot Michel, P. D. (1992). *Introduction to superconductivity and high-$T_c$ materials.* World Scientific.

Dai, J., Si, Q., Zhu, J.-X., and Abrahams, E. (2009). Iron pnictides as a new setting for quantum criticality. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 :4118.

Deng, Z., Wang, X. C., Liu, Q. Q., Zhang, S. J., Lv, Y. X., Zhu, J. L., Yu, R. C., and Jin, C. Q. (2009). A new 111 type iron pnictide superconductor LiFeP. *Europhysics Letters*, 87 :37004.

Devereaux, T. (1995). Theory of Electronic Raman Scattering in Disordered Unconventional Superconductors. *Physical Review Letters*, 74 :4313.

Diu, B., Guthmann, C., Lederer, D., and Roulet, B. (2001). *Physique Statistique.* Hermann.

Dong, J. K., Zhou, S. Y., Guan, T. Y., Qiu, X., Zhang, C., Cheng, P., Fang, L., Wen, H. H., and Li, S. Y. (2010). Thermal conductivity of overdoped $BaFe_{1.73}Co_{0.27}As_2$ single crystal : Evidence for nodeless multiple superconducting gaps and interband interactions. *Physical Review B*, 81 :094520.

Dressel, M. and Grüner, G. (2002). *Electrodynamics of Solids.* Cambridge University Press.

Drew, A. J., Niedermayer, C., Baker, P. J., Pratt, F. L., Blundell, S. J., Lancaster, T., Liu, R. H., Wu, G., Chen, X. H., Watanabe, I., Malik, V. K., Dubroka, A., Rossle, M., Kim, K. W., Baines, C., and Bernhard, C. (2009). Coexistence of static magnetism and superconductivity in $SmFeAsO_{1-x}F_x$ as revealed by muon spin rotation. *Nature Materials*, 8 :310.

Drotziger, S., Schweiss, P., Grube, K., Wolf, T., Adelmann, P., Meingast, C., and Löhneysen, H. V. (2010). Pressure versus Concentration Tuning of the Superconductivity in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79 :124705.

Einzel, D. and Hackl, R. (1996). Electronic Raman Scattering in Copper Oxide Superconductors. *Journal of Raman Spectroscopy*, 27 :307.

Eremin, I. and Chubukov, A. V. (2010). Magnetic degeneracy and hidden metallicity of the spin-density-wave state in ferropnictides. *Physical Review B*, 81 :024511.

Fang, L., Luo, H., Cheng, P., Wang, Z., Jia, Y., Mu, G., Shen, B., Mazin, I., Shan, L., Ren, C., and Wen, H.-H. (2009). Roles of multiband effects and electron-hole asymmetry in the superconductivity and normal-state properties of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 80 :140508.

Fano, U. (1961). Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Physical Review*, 124 :1866.

Fernandes, R. and Schmalian, J. (2010a). Competing order and nature of the pairing state in the iron pnictides. *Physical Review B*, 82 :014521.

Fernandes, R. and Schmalian, J. (2010b). Transfer of optical spectral weight in magnetically ordered superconductors. *Physical Review B*, 82 :014520.

Fernandes, R., VanBebber, L., Bhattacharya, S., Chandra, P., Keppens, V., Mandrus, D., McGuire, M., Sales, B., Sefat, A., and Schmalian, J. (2010a). Effects of Nematic Fluctuations on the Elastic Properties of Iron Arsenide Superconductors. *Physical Review Letters*, 105 :157003.

Fernandes, R. M., Pratt, D. K., Tian, W., Zarestky, J., Kreyssig, A., Nandi, S., Kim, M. G., Thaler, A., Ni, N., Canfield, P. C., McQueeney, R. J., Schmalian, J., and Goldman, A. I. (2010b). Unconventional pairing in the iron arsenide superconductors. *Physical Review B*, 81 :140501.

Fischer, T., Pronin, A., Wosnitza, J., Iida, K., Kurth, F., Haindl, S., Schultz, L., Holzapfel, B., and Schachinger, E. (2010). Highly anisotropic energy gap in superconducting $Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2As_2$ from optical conductivity measurements. *Physical Review B*, 82 :224705.

Fossheim Kristian, S. A. (2004). *Superconductivity : physics and applications.* Wiley.

Freericks, J. K., Devereaux, T. P., and Bulla, R. (2001). Exact theory for electronic Raman scattering of correlated materials in infinite dimensions. *Physical Review B*, 64 :233114.

Freericks, J. K., Devereaux, T. P., Moraghebi, M., and Cooper, S. L. (2005). Optical Sum Rules that Relate to the Potential Energy of Strongly Correlated Systems. *Physical Review Letters*, 94 :216401.

Fuglsang Jensen, M., Brouet, V., Papalazarou, E., Nicolaou, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Bertran, F., Forget, A., and Colson, D. (2011). Angle-resolved photoemission study of the role of nesting and orbital orderings in the antiferromagnetic phase of $BaFe_2As_2$. *Physical Review B*, 84 :014509.

Gallais, Y. (2003). *Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs.* PhD thesis, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI).

Gavaler, J. R. (1973). Superconductivity in Nb-Ge films above 22K. *Applied Physics Letters*, 23 :480.

Ginzburg, V. L. and Landau, L. D. (1950). On the Theory of superconductivity. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, 20 :1064.

Girolami, G. S. (2009). Origin of the Terms Pnictogen and Pnictide. *Journal of Chemical Education*, 86 :1200.

Gnezdilov, V., Pashkevich, Y., Lemmens, P., Gusev, A., Lamonova, K., Shevtsova, T., Vitebskiy, I., Afanasiev, O., Gnatchenko, S., Tsurkan, V., Deisenhofer, J., and Loidl, A. (2011). Anomalous optical phonons in FeTe chalcogenides : Spin state, magnetic order, and lattice anharmonicity. *Physical Review B*, 83 :245127.

Gofryk, K., Sefat, A. S., Bauer, E., McGuire, M. A., Sales, B. C., Mandrus, D., Thompson, J. D., and Ronning, F. (2010). Gap structure in the electron-doped iron-arsenide superconductor $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ : low-temperature specific heat study. *New Journal of Physics*, 12 :023006.

Gordon, R., Martin, C., Kim, H., Ni, N., Tanatar, M., Schmalian, J., Mazin, I., Bud'ko, S., Canfield, P., and Prozorov, R. (2009a). London penetration depth in single crystals of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ spanning underdoped to overdoped compositions. *Physical Review B*, 79 :100506.

Gordon, R., Ni, N., Martin, C., Tanatar, M., Vannette, M., Kim, H., Samolyuk, G., Schmalian, J., Nandi, S., Kreyssig, A., Goldman, A., Yan, J., Bud'ko, S., Canfield, P., and Prozorov, R. (2009b). Unconventional London Penetration Depth in Single-Crystal $Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$ Superconductors. *Physical Review Letters*, 102 :127004.

Gor'kov, L. P. (1959). Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity. *Soviets Physics JETP*, 36 :1364.

Gorshunov, B., Wu, D., Voronkov, A. A., Kallina, P., Iida, K., Haindl, S., Kurth, F., Schultz, L., Holzapfel, B., and Dressel, M. (2010). Direct observation of the superconducting energy gap in the optical conductivity of the iron pnictide superconductor $Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2As_2$. *Physical Review B*, 81 :060509.

Hadjiev, V., Iliev, M., Sasmal, K., Sun, Y.-Y., and Chu, C. (2008). Raman spectroscopy of RFeAsO (R=Sm, La). *Physical Review B*, 77 :220505.

Hahn, S., Lee, Y., Ni, N., Canfield, P., Goldman, A., McQueeney, R., Harmon, B., Alatas, A., Leu, B., Alp, E., Chung, D., Todorov, I., and Kanatzidis, M. (2009). Influence of magnetism on phonons in $CaFe_2As_2$ as seen via inelastic x-ray scattering. *Physical Review B*, 79 :220511.

Halley, J. W. (1978). Light Scattering as a Probe of Dynamical Critical Properties of Antiferromagnets. *Physical Review Letters*, 41 :1605.

Han, M., Yin, Q., Pickett, W., and Savrasov, S. (2009). Anisotropy, Itineracy, and Magnetic Frustration in High-$T_C$ Iron Pnictides. *Physical Review Letters*, 102 :107003.

Hanaguri, T., Niitaka, S., Kuroki, K., and Takagi, H. (2010). Unconventional s-Wave Superconductivity in Fe(Se,Te). *Science*, 328 :474.

Hardy, F., Burger, P., Wolf, T., Fisher, R. A., Schweiss, P., Adelmann, P., Heid, R., Fromknecht, R., Eder, R., Ernst, D., Lohneysen, H. V., and Meingast, C. (2010a). Doping evolution of superconducting gaps and electronic densities of states in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ iron pnictides. *Europhysics Letters*, 91 :47008.

Hardy, F., Wolf, T., Fisher, R. A., Eder, R., Schweiss, P., Adelmann, P., v. Löhneysen, H., and Meingast, C. (2010b). Calorimetric evidence of multiband superconductivity in $Ba(Fe_{0.925}Co_{0.075})_2As_2$ single crystals. *Physical Review B*, 81 :060501.

Hashimoto, K., Yamashita, M., Kasahara, S., Senshu, Y., Nakata, N., Tonegawa, S., Ikada, K., Serafin, A., Carrington, A., Terashima, T., Ikeda, H., Shibauchi, T., and Matsuda, Y. (2010). Line nodes in the energy gap of superconducting $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ single crystals as seen via penetration depth and thermal conductivity. *Physical Review B*, 81 :220501.

Hirschfeld, P. J., Korshunov, M. M., and Mazin, I. I. (2011). Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors. *Reports on Progress in Physics*, 74 :124508.

Hsu, F.-C., Luo, J.-Y., Yeh, K.-W., Chen, T.-K., Huang, T.-W., Wu, P. M., Lee, Y.-C., Huang, Y.-L., Chu, Y.-Y., Yan, D.-C., and Wu, M.-K. (2008). Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha$-FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105 :14262.

Hu, W., Dong, J., Li, G., Li, Z., Zheng, P., Chen, G., Luo, J., and Wang, N. (2008). Origin of the Spin Density Wave Instability in $AFe_2As_2$ (A=Ba,Sr) as Revealed by Optical Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 101 :257005.

Hu, W., Zhang, Q., and Wang, N. (2009). Optical and Raman spectroscopy studies on Fe-based superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 469 :545.

Huang, Q., Qiu, Y., Bao, W., Green, M. A., Lynn, J. W., Gasparovic, Y. C., Wu, T., Wu, G., and Chen, X. H. (2008). Neutron-Diffraction Measurements of Magnetic Order and a Structural Transition in the Parent $BaFe_2As_2$ Compound of FeAs-Based High-Temperature Superconductors. *Physical Review Letters*, 101 :257003.

Hunte, F., Jaroszynski, J., Gurevich, A., Larbalestier, D. C., Jin, R., Sefat, A. S., McGuire, M. A., Sales, B. C., Christen, D. K., and Mandrus, D. (2008). Two-band superconductivity in $LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ at very high magnetic fields. *Nature*, 453 :903.

Inosov, D. S., Park, J. T., Bourges, P., Sun, D. L., Sidis, Y., Schneidewind, A., Hradil, K., Haug, D., Lin, C. T., Keimer, B., and Hinkov, V. (2009). Normal-state spin dynamics and temperature-dependent spin-resonance energy in optimally doped $BaFe_{1.85}Co_{0.15}As2$. *Nature Physics*, 6 :178.

Inosov, D. S., Park, J. T., Charnukha, A., Li, Y., Boris, A. V., Keimer, B., and Hinkov, V. (2011). Crossover from weak to strong pairing in unconventional superconductors. *Physical Review B*, 83 :214520.

Ishida, K., Nakai, Y., and Hosono, H. (2009). To What Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified : A Progress Report. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 :062001.

Jang, D.-J., Vorontsov, A. B., Vekhter, I., Gofryk, K., Yang, Z., Ju, S., Hong, J., Han, J. H., Kwon, Y. S., Ronning, F., Thompson, J. D., and Park, T. (2011). Calorimetric evidence for nodes in the overdoped $Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2As_2$. *New Journal of Physics*, 13 :023036.

Jeffries, J. R., Butch, N. P., Cynn, H., Saha, S. R., Kirshenbaum, K., Weir, S. T., Vohra, Y. K., and Paglione, J. (2011). Interplay between magnetism, structure, and strong electron-phonon coupling in binary FeAs under pressure. *Physical Review B*, 83 :134520.

Jerome, D., Mazaud, A., Ribault, M., and Bechgaard, K. (1980). Superconductivity in a synthetic organic conductor $(TMTSF)_2PF_6$. *Journal de Physique Lettres*, 41 :95.

Johnston, D. (2010). The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics*, 59 :803.

Julien, M.-H., Mayaffre, H., Horvatic, M., Berthier, C., Zhang, X. D., Wu, W., Chen, G. F., Wang, N. L., and Luo, J. L. (2009). Homogeneous vs. inhomogeneous coexistence of magnetic order and superconductivity probed by NMR in Co- and K-doped iron pnictides. *Europhysics Letters*, 87 :37001.

Kakiya, S., Kudo, K., Nishikubo, Y., Oku, K., Nishibori, E., Sawa, H., Yamamoto, T., Nozaka, T., and Nohara, M. (2011). Superconductivity at 38K in Iron-Based Compound with Platinum-Arsenide Layers $Ca_{10}(Pt_4As_8)(Fe_{2-x}Pt_xAs_2)_5$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80 :093704.

Kamihara, Y., Hiramatsu, H., Hirano, M., Kawamura, R., Yanagi, H., Kamiya, T., and Hosono, H. (2006). Iron-based layered superconductor : LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :10012.

Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., and Hosono, H. (2008). Iron-based layered superconductor $LaO_{1-x}F_xFeAs$ (x = 0.05-0.12) with $T_c$ = 26 K. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :3296.

Kano, M., Kohama, Y., Graf, D., Balakirev, F., Sefat, A. S., Mcguire, M. A., Sales, B. C., Mandrus, D., and Tozer, S. W. (2009). Anisotropy of the Upper Critical Field in a Co-Doped $BaFe_2As_2$ Single Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 :084719.

Kato, M. and Machida, K. (1988). Superconductivity and spin-density waves : Application to heavy-fermion materials. *Physical Review B*, 37 :1510.

Kawaguchi, N., Ogino, H., Shimizu, Y., Kishio, K., and Shimoyama, J. I. (2010). New Iron Arsenide Oxides $(Fe_2As_2)$ $(Sr_4(Sc,Ti)_3O_8)$, $(Fe_2As_2)$ $(Ba_4Sc_3O_{7.5})$, and $(Fe_2As_2)$ $(Ba_3Sc_2O_5)$. *Applied Physics Express*, 3 :063102.

Kemper, A. F., Korshunov, M. M., Devereaux, T. P., Fry, J. N., Cheng, H.-P., and Hirschfeld, P. J. (2011). Anisotropic quasiparticle lifetimes in Fe-based superconductors. *Physical Review B*, 83 :184516.

Kim, K. W., Rössle, M., Dubroka, a., Malik, V. K., Wolf, T., and Bernhard, C. (2010a). Evidence for multiple superconducting gaps in optimally doped $BaFe_{1.87}Co_{0.13}As_2$ from infrared spectroscopy. *Physical Review B*, 81 :214508.

Kim, M., Kreyssig, A., Lee, Y., Kim, J., Pratt, D., Thaler, A., Bud'ko, S., Canfield, P., Harmon, B., McQueeney, R., and Goldman, A. (2010b). Commensurate antiferromagnetic ordering in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ determined by x-ray resonant magnetic scattering at the Fe K edge. *Physical Review B*, 82 :180412.

Kim, M., Kreyssig, A., Thaler, A., Pratt, D., Tian, W., Zarestky, J., Green, M., Bud'ko, S., Canfield, P., McQueeney, R., and Goldman, A. (2010c). Antiferromagnetic ordering in the absence of structural distortion in $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :220503.

Kim, M. G., Fernandes, R. M., Kreyssig, A., Kim, J. W., Thaler, A., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., McQueeney, R. J., Schmalian, J., and Goldman, A. I. (2011a). Character of the structural and magnetic phase transitions in the parent and electron-doped $BaFe_2As_2$ compounds. *Physical Review B*, 83 :134522.

Kim, Y., Oh, H., Kim, C., Song, D., Jung, W., Kim, B., Choi, H. J., Kim, C., Lee, B., Khim, S., Kim, H., Kim, K., Hong, J., and Kwon, Y. (2011b). Electronic structure of detwinned $BaFe_2As_2$ from photoemission and first principles. *Physical Review B*, 83 :064509.

Klein, M. V. (1983). *Electronic Raman scattering*, volume 8 of *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin-Heidelberg.

Klein, M. V. and Dierker, S. B. (1984). Theory of Raman scattering in superconductors. *Physical Review B*, 29 :4976.

Kontani, H. and Onari, S. (2010). Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides : Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model. *Physical Review Letters*, 104 :157001.

Kontani, H., Saito, T., and Onari, S. (2011). Origin of orthorhombic transition, magnetic transition, and shear-modulus softening in iron pnictide superconductors : Analysis based on the orbital fluctuations theory. *Physical Review B*, 84 :024528.

Kou, S.-P., Li, T., and Weng, Z.-Y. (2009). Coexistence of itinerant electrons and local moments in iron-based superconductors. *Europhysics Letters*, 88 :17010.

Krüger, F., Kumar, S., Zaanen, J., and van den Brink, J. (2009). Spin-orbital frustrations and anomalous metallic state in iron-pnictide superconductors. *Physical Review B*, 79 :054504.

Kubo, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29 :255.

Kuroki, K. and Arita, R. (2001). Possible high-$T_c$ superconductivity mediated by antiferromagnetic spin fluctuations in systems with Fermi surface pockets. *Physical Review B*, 64 :024501.

Kuroki, K., Onari, S., Arita, R., Usui, H., Tanaka, Y., Kontani, H., and Aoki, H. (2008). Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $LaFeAsO_{1-x}F_x$. *Physical Review Letters*, 101 :087004.

Kuroki, K., Usui, H., Onari, S., Arita, R., and Aoki, H. (2009). Pnictogen height as a possible switch between high-$T_c$ nodeless and low-$T_c$ nodal pairings in the iron-based superconductors. *Physical Review B*, 79 :224511.

Laplace, Y., Bobroff, J., Rullier-Albenque, F., Colson, D., and Forget, A. (2009). Atomic coexistence of superconductivity and incommensurate magnetic order in the pnictide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 80 :140501.

Le Tacon, M., Forrest, T. R., Rüegg, C., Bosak, A., Walters, A. C., Mittal, R., Ronnow, H. M., Zhigadlo, N. D., Katrych, S., Karpinski, J., Hill, J. P., Krisch, M., and McMorrow, D. F. (2009). Inelastic x-ray scattering study of superconducting $SmFeAsO_{1-x}F_x$ single crystals : Evidence for strong momentum-dependent doping-induced renormalizations of optical phonons. *Physical Review B*, 80 :220504.

Lee, C.-C., Yin, W.-G., and Ku, W. (2009). Ferro-Orbital Order and Strong Magnetic Anisotropy in the Parent Compounds of Iron-Pnictide Superconductors. *Physical Review Letters*, 103 :267001.

Lemmens, P., Güntherodt, G., and Gros, C. (2003). Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems. *Physics Reports*, 375 :1.

Lester, C., Chu, J.-H., Analytis, J., Capelli, S. C., Erickson, A., Condron, C., Toney, M., Fisher, I., and Hayden, S. (2009). Neutron scattering study of the interplay between structure and magnetism in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 79 :144523.

Lester, C., Chu, J.-H., Analytis, J. G., Perring, T. G., Fisher, I. R., and Hayden, S. M. (2010). Dispersive spin fluctuations in the nearly optimally doped superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ($x = 0.065$). *Physical Review B*, 81 :064505.

Li, G., Hu, W. Z., Dong, J., Li, Z., Zheng, P., Chen, G. F., Luo, J. L., and Wang, N. L. (2008). Probing the Superconducting Energy Gap from Infrared Spectroscopy on a $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ Single Crystal with $T_c$=37K. *Physical Review Letters*, 101 :107004.

Li, H.-F., Broholm, C., Vaknin, D., Fernandes, R. M., Abernathy, D. L., Stone, M. B., Pratt, D. K., Tian, W., Qiu, Y., Ni, N., Diallo, S. O., Zarestky, J. L., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., and McQueeney, R. J. (2010). Anisotropic and quasipropagating spin excitations in superconducting $Ba(Fe_{0.926}Co_{0.074})_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :140503.

Litvinchuk, A. P., Hadjiev, V. G., Iliev, M. N., Lv, B., Guloy, A. M., and Chu, C. W. (2008). Raman-scattering study of $K_xSr_{1-x}Fe_2As_2$ (x=0.0,0.4). *Physical Review B*, 78 :060503.

Liu, C., Kondo, T., Fernandes, R. M., Palczewski, A. D., Mun, E. D., Ni, N., Thaler, A. N., Bostwick, A., Rotenberg, E., Schmalian, J., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., and Kaminski, A. (2010). Evidence for a Lifshitz transition in electron-doped iron arsenic superconductors at the onset of superconductivity. *Nature Physics*, 6 :419.

Liu, C., Palczewski, A. D., Dhaka, R. S., Kondo, T., Fernandes, R. M., Mun, E. D., Hodovanets, H., Thaler, A. N., Schmalian, J., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., and Kaminski, A. (2011). Importance of the Fermi-surface topology to the superconducting state of the electron-doped pnictide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 84 :020509.

Liu, R. H., Wu, T., Wu, G., Chen, H., Wang, X. F., Xie, Y. L., Ying, J. J., Yan, Y. J., Li, Q. J., Shi, B. C., Chu, W. S., Wu, Z. Y., and Chen, X. H. (2009). A large iron isotope effect in $SmFeAsO_{1-x}F_x$ and $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$. *Nature*, 459 :64.

Lobo, R., Dai, Y., Nagel, U., Rõõm, T., Carbotte, J., Timusk, T., Forget, A., and Colson, D. (2010). Optical signature of subgap absorption in the superconducting state of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :100506.

Lockwood, D. J. (2002). Spin-phonon interaction and mode softening in $NiF_2$. *Low Temperature Physics*, 28 :505.

Lockwood, D. J. and Cottam, M. G. (1988). The spin-phonon interaction in $FeF_2$ and $MnF_2$ studied by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 64 :5876.

Löhneysen, H. v., Rosch, A., Vojta, M., and Wölfle, P. (2007). Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Reviews of Modern Physics*, 79 :1015.

London, F. and London, H. (1935). The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London*, 149 :71.

Loudon, R. and Hayes, W. (1978). *Scattering of Light by Crystals*. Dover Publications.

Luan, L., Lippman, T. M., Hicks, C. W., Bert, J. A., Auslaender, O. M., Chu, J.-H., Analytis, J. G., Fisher, I. R., and Moler, K. A. (2011). Local Measurement of the Superfluid Density in the Pnictide Superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ across the Superconducting Dome. *Physical Review Letters*, 106 :067001.

Lucarelli, A., Dusza, A., Pfuner, F., Lerch, P., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Fisher, I. R., and Degiorgi, L. (2010). Charge dynamics of Co-doped $BaFe_2As_2$. *New Journal of Physics*, 12 :073036.

Luetkens, H., Klauss, H.-H., Kraken, M., Litterst, F. J., Dellmann, T., Klingeler, R., Hess, C., Khasanov, R., Amato, A., Baines, C., Kosmala, M., Schumann, O. J., Braden, M., Hamann-Borrero, J., Leps, N., Kondrat, A., Behr, G., Werner, J., and Büchner, B. (2009). The electronic phase diagram of the $LaO_{1-x}F_xFeAs$ superconductor. *Nature materials*, 8 :305.

Lumsden, M., Christianson, A., Parshall, D., Stone, M., Nagler, S., MacDougall, G., Mook, H., Lokshin, K., Egami, T., Abernathy, D., Goremychkin, E., Osborn, R., McGuire, M., Sefat, A., Jin, R., Sales, B., and Mandrus, D. (2009). Two-dimensional resonant magnetic excitation in $BaFe_{1.86}Co_{0.14}As2$. *Physical Review Letters*, 102 :107005.

Lumsden, M. D. and Christianson, A. D. (2010). Magnetism in Fe-based superconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22 :203203.

Lv, W., Krüger, F., and Phillips, P. (2010). Orbital ordering and unfrustrated ($\pi$,0) magnetism from degenerate double exchange in the iron pnictides. *Physical Review B*, 82 :045125.

Lv, W., Wu, J., and Phillips, P. (2009). Orbital ordering induces structural phase transition and the resistivity anomaly in iron pnictides. *Physical Review B*, 80 :224506.

Lynn, J. W. and Dai, P. (2009). Neutron studies of the iron-based family of high $T_C$ magnetic superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 469 :469.

Lyons, K. and Fleury, P. (1982). Magnetic Energy Fluctuations : Observations by Light Scattering. *Physical Review Letters*, 48 :202.

Mahan, G. (2000). *Many-particle physics*. Kluwer Academic/Plenum Publishers.

Maier, T., Graser, S., Scalapino, D., and Hirschfeld, P. (2009). Origin of gap anisotropy in spin fluctuation models of the iron pnictides. *Physical Review B*, 79 :224510.

Maier, T. A., Graser, S., Hirschfeld, P. J., and Scalapino, D. J. (2011). Inelastic neutron and x-ray scattering as probes of the sign structure of the superconducting gap in iron pnictides. *Physical Review B*, 83 :220505.

Malaeb, W., Yoshida, T., Fujimori, A., Kubota, M., Ono, K., Kihou, K., Shirage, P. M., Kito, H., Iyo, A., Eisaki, H., Nakajima, Y., Tamegai, T., and Arita, R. (2009). Three-Dimensional Electronic Structure of Superconducting Iron Pnictides Observed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 :123706.

Mansart, B., Boschetto, D., Savoia, A., Rullier-Albenque, F., Bouquet, F., Papalazarou, E., Forget, A., Colson, D., Rousse, A., and Marsi, M. (2010). Ultrafast transient response and electron-phonon coupling in the iron-pnictide superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :024513.

Marsik, P., Kim, K., Dubroka, A., Rössle, M., Malik, V., Schulz, L., Wang, C., Niedermayer, C., Drew, A., Willis, M., Wolf, T., and Bernhard, C. (2010). Coexistence and Competition of Magnetism and Superconductivity on the Nanometer Scale in Underdoped $BaFe_{1.89}Co_{0.11}As_2$. *Physical Review Letters*, 105 :057001.

Martin, R. (1970). Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors. *Physical Review B*, 1 :4005.

Massee, F., Huang, Y., Huisman, R., de Jong, S., Goedkoop, J., and Golden, M. (2009). Nanoscale superconducting-gap variations and lack of phase separation in optimally doped $BaFe_{1.86}Co_{0.14}As_2$. *Physical Review B*, 79 :220517.

Matan, K., Morinaga, R., Iida, K., and Sato, T. J. (2009). Anisotropic itinerant magnetism and spin fluctuations in $BaFe_2As_2$ : A neutron scattering study. *Physical Review B*, 79 :054526.

Mazin, I., Devereaux, T., Analytis, J., Chu, J.-H., Fisher, I., Muschler, B., and Hackl, R. (2010). Pinpointing gap minima in $Ba(Fe_{0.94}Co_{0.06})_2As_2$ via band-structure calculations and electronic Raman scattering. *Physical Review B*, 82 :180502.

Mazin, I. and Schmalian, J. (2009). Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides : Theoretical overview. *Physica C : Superconductivity*, 469 :614.

Mazin, I. I. (2010). Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, 464 :183.

Mazin, I. I. and Johannes, M. D. (2008). A key role for unusual spin dynamics in ferropnictides. *Nature Physics*, 5 :141.

Mazin, I. I., Singh, D. J., Johannes, M. D., and Du, M. H. (2008). Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $LaFeAsO_{1-x}F_x$. *Physical Review Letters*, 101 :057003.

Meissner, W. and Ochsenfeld, R. (1933). Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21 :787.

Mialitsin, A. and Blumberg, G. (2010). http ://ictp2010.blogspot.com/2010/08/girsh-blumberg-rutgers-raman.html :ICTP conference.

Mishra, V., Boyd, G., Graser, S., Maier, T., Hirschfeld, P. J., and Scalapino, D. J. (2009). Lifting of nodes by disorder in extended-$s$-state superconductors : Application to ferropnictides. *Physical Review B*, 79 :094512.

Mittal, R., Pintschovius, L., Lamago, D., Heid, R., Bohnen, K.-P., Reznik, D., Chaplot, S. L., Su, Y., Kumar, N., Dhar, S. K., Thamizhavel, A., and Brueckel, T. (2009). Measurement of Anomalous Phonon Dispersion of $CaFe_2As_2$ Single Crystals Using Inelastic Neutron Scattering. *Physical Review Letters*, 102 :217001.

Mizuguchi, Y., Takeya, H., Kawasaki, Y., Ozaki, T., Tsuda, S., Yamaguchi, T., and Takano, Y. (2011). Transport properties of the new Fe-based superconductor $K_xFe_2Se_2$ ($T_c$ = 33 K). *Applied Physics Letters*, 98 :042511.

Morinari, T., Kaneshita, E., and Tohyama, T. (2010). Topological and Transport Properties of Dirac Fermions in an Antiferromagnetic Metallic Phase of Iron-Based Superconductors. *Physical Reviews Letters*, 105 :037203.

Mu, G., Tang, J., Tanabe, Y., Xu, J., Heguri, S., and Tanigaki, K. (2011). Evidence for line nodes in the energy gap of the overdoped $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ from low-temperature specific heat measurements. *Physical Review B*, 84 :054505.

Mu, G., Zeng, B., Zhu, X., Han, F., Cheng, P., Shen, B., and Wen, H.-H. (2009). Synthesis, structural, and transport properties of the hole-doped superconductor $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$. *Physical Review B*, 79 :104501.

Mun, E. D., Bud'ko, S. L., Ni, N., Thaler, A. N., and Canfield, P. C. (2009). Thermoelectric power and Hall coefficient measurements on $Ba(Fe_{1-x}T_x)_2As_2$ ( $T = Co$ and Cu). *Physical Review B*, 80 :054517.

Muschler, B., Prestel, W., Hackl, R., Devereaux, T. P., Analytis, J. G., Chu, J.-h., and Fisher, I. R. (2009). Band- and momentum-dependent electron dynamics in superconducting $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ as seen via electronic Raman scattering. *Physical Review B*, 80 :180510.

Nagai, Y. and Kuroki, K. (2011). Determination of the pairing state in iron-based superconductors through neutron scattering. *Physical Review B*, 83 :220516.

Nakajima, M., Ishida, S., Kihou, K., Tomioka, Y., Ito, T., Yoshida, Y., Lee, C. H., Kito, H., Iyo, A., Eisaki, H., Kojima, K. M., and Uchida, S. (2010). Evolution of the optical spectrum with doping in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 81 :104528.

Nakajima, M., Liang, T., Ishida, S., Tomioka, Y., Kihou, K., Lee, C. H., Iyo, A., Eisaki, H., Kakeshita, T., Ito, T., and Uchida, S. (2011). Unprecedented anisotropic metallic state in undoped iron arsenide $BaFe_2As_2$ revealed by optical spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 :12238.

Nandi, S., Kim, M. G., Kreyssig, A., Fernandes, R. M., Pratt, D. K., Thaler, A., Ni, N., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Schmalian, J., McQueeney, R. J., and Goldman, A. I. (2010). Anomalous Suppression of the Orthorhombic Lattice Distortion in Superconducting $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ Single Crystals. *Physical Review Letters*, 104 :057006.

Ni, N., Tillman, M. E., Yan, J.-Q., Kracher, A., Hannahs, S. T., Bud'ko, S. L., and Canfield, P. C. (2008). Effects of Co substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic $H_{c2}$ in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ single crystals. *Physical Review B*, 78 :214515.

Ning, F., Ahilan, K., Imai, T., Sefat, A. S., Jin, R., McGuire, M. A., Sales, B. C., and Mandrus, D. (2008). $^{59}$Co and $^{75}$As NMR Investigation of Electron-Doped High $T_c$ Superconductor $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$ ( $T_c$ = 22 K). *Journal of the Physical Society of Japan*, 77 :103705.

Ning, F., Ahilan, K., Imai, T., Sefat, A. S., Jin, R., McGuire, M. A., Sales, B. C., and Mandrus, D. (2009). Spin Susceptibility, Phase Diagram, and Quantum Criticality in the Electron-Doped High $T_c$ Superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 :13711.

Nishizaki, T., Nakajima, Y., Tamegai, T., and Kobayashi, N. (2010). Scanning tunneling microscopy/spectroscopy in iron-pnictide superconductor. *Physica C : Superconductivity*, 470 :S342. Proceedings of the 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity.

Onari, S. and Kontani, H. (2011). Neutron-Inelastic-Scattering Peak by Dissipationless Mechanism in the s++-wave State in Iron-based Superconductors. *Physical Review B*, 84 :144518.

Paglione, J. and Greene, R. L. (2010). High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature Physics*, 6 :645.

Park, J., Inosov, D., Niedermayer, C., Sun, G., Haug, D., Christensen, N., Dinnebier, R., Boris, A., Drew, A., Schulz, L., Shapoval, T., Wolff, U., Neu, V., Yang, X., Lin, C., Keimer, B., and Hinkov, V. (2009). Electronic Phase Separation in the Slightly Underdoped Iron Pnictide Superconductor $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$. *Physical Review Letters*, 102 :117006.

Park, J., Inosov, D., Yaresko, A., Graser, S., Sun, D., Bourges, P., Sidis, Y., Li, Y., Kim, J.-H., Haug, D., Ivanov, A., Hradil, K., Schneidewind, A., Link, P., Faulhaber, E., Glavatskyy, I., Lin, C., Keimer, B., and Hinkov, V. (2010). Symmetry of spin excitation spectra in the tetragonal paramagnetic and superconducting phases of 122-ferropnictides. *Physical Review B*, 82 :134503.

Parker, D. and Mazin, I. I. (2009). Possible Phase-Sensitive Tests of Pairing Symmetry in Pnictide Superconductors. *Physical Review Letters*, 102 :227007.

Paul, I. (2011). Magnetoelastic Quantum Fluctuations and Phase Transitions in the Iron Superconductors. *Physical Review Letters*, 107 :047004.

Perucchi, A., Baldassarre, L., Lupi, S., Jiang, J. Y., Weiss, J. D., Hellstrom, E. E., Lee, S., Bark, C. W., Eom, C. B., Putti, M., Pallecchi, I., Marini, C., and Dore, P. (2010). Multi-gap superconductivity in a $BaFe_{1.84}Co_{0.16}As_2$ film from optical measurements at terahertz frequencies. *The European Physical Journal B*, 77 :25.

Pfuner, F., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Fisher, I. R., and Degiorgi, L. (2009). Charge dynamics of the spin-density-wave state in $BaFe_2As_2$. *The European Physical Journal B*, 67 :513.

Plakida, N. (2010). *High-Temperature Cuprate Superconductors, Experiment, Theory, and Applications*. Springer Series in Solid-State Sciences.

Pratt, D., Tian, W., Kreyssig, A., Zarestky, J., Nandi, S., Ni, N., Bud'ko, S., Canfield, P., Goldman, A., and McQueeney, R. (2009). Coexistence of Competing Antiferromagnetic and Superconducting Phases in the Underdoped $Ba(Fe_{0.953}Co_{0.047})_2As_2$ Compound Using X-ray and Neutron Scattering Techniques. *Physical Review Letters*, 103 :087001.

Pratt, D. K., Kim, M. G., Kreyssig, A., Lee, Y. B., Tucker, G. S., Thaler, A., Tian, W., Zarestky, J. L., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Harmon, B. N., Goldman, A. I., and McQueeney, R. J. (2011). Incommensurate Spin-Density Wave Order in Electron-Doped $BaFe_2As_2$ Superconductors. *Physical Review Letters*, 106 :257001.

Prozorov, R., Tanatar, M. A., Ni, N., Kreyssig, A., Nandi, S., Bud'ko, S. L., Goldman, A. I., and Canfield, P. C. (2009). Intrinsic pinning on structural domains in underdoped single crystals of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 80 :174517.

Qazilbash, M. M., Hamlin, J. J., Baumbach, R. E., Zhang, L., Singh, D. J., Maple, M. B., and Basov, D. N. (2009). Electronic correlations in the iron pnictides. *Nature Physics*, 5(9) :647.

Raghu, S., Qi, X.-L., Liu, C.-X., Scalapino, D. J., and Zhang, S.-C. (2008). Minimal two-band model of the superconducting iron oxypnictides. *Physical Review B*, 77 :220503.

Rahlenbeck, M., Sun, G., Sun, D., Lin, C., Keimer, B., and Ulrich, C. (2009). Phonon anomalies in pure and underdoped $R_{1-x}K_xFe_2As_2$ (R=Ba, Sr) investigated by Raman light scattering. *Physical Review B*, 80 :064509.

Ran, Y., Wang, F., Zhai, H., Vishwanath, A., and Lee, D.-H. (2009). Nodal spin density wave and band topology of the FeAs-based materials. *Physical Review B*, 79 :014505.

Reid, J.-P., Tanatar, M., Luo, X., Shakeripour, H., Doiron-Leyraud, N., Ni, N., Bud'ko, S., Canfield, P., Prozorov, R., and Taillefer, L. (2010). Nodes in the gap structure of the iron arsenide superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ from c-axis heat transport measurements. *Physical Review B*, 82 :064501.

Reiter, G. (1976). Light scattering from energy fluctuations in magnetic insulators. *Physical Review B*, 13 :169.

Ren, Z.-A., Che, G.-C., Dong, X.-L., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Shen, X.-L., Li, Z.-C., Sun, L.-L., Zhou, F., and Zhao, Z.-X. (2008). Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $ReFeAsO_{1-\delta}$ (Re = rare-earth metal) without fluorine doping. *Europhysics Letters*, 83 :17002.

Reynolds, C. A., Serin, B., Wright, W. H., and Nesbitt, L. B. (1950). Superconductivity of Isotopes of Mercury. *Physical Review*, 78 :487.

Reznik, D., Lokshin, K., Mitchell, D. C., Parshall, D., Dmowski, W., Lamago, D., Heid, R., Bohnen, K.-P., Sefat, A. S., McGuire, M. A., Sales, B. C., Mandrus, D. G., Subedi, A., Singh, D. J., Alatas, A., Upton, M. H., Said, A. H., Cunsolo, A., Shvyd'ko, Y., and Egami, T. (2009). Phonons in doped and undoped $BaFe_2As_2$ investigated by inelastic x-ray scattering. *Physical Review B*, 80 :214534.

Richard, P., Nakayama, K., Sato, T., Neupane, M., Xu, Y.-M., Bowen, J. H., Chen, G. F., Luo, J. L., Wang, N. L., Dai, X., Fang, Z., Ding, H., and Takahashi, T.

(2010). Observation of Dirac Cone Electronic Dispersion in $BaFe_2As_2$. *Physical Review Letters*, 104 :137001.

Rodriguez, E. E., Stock, C., Krycka, K. L., Majkrzak, C. F., Zadjel, P., Kirshenbaum, K., Butch, N. P., Saha, S. R., Paglione, J., and Green, M. A. (2011). Noncollinear spin-density-wave antiferromagnetism in FeAs. *Physical Review B*, 83 :134438.

Rotter, M., Tegel, M., and Johrendt, D. (2008). Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$. *Physical Review Letters*, 101 :107006.

Rullier-Albenque, F., Colson, D., Forget, A., and Alloul, H. (2009). Hall Effect and Resistivity Study of the Magnetic Transition, Carrier Content, and Fermi-Liquid Behavior in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review Letters*, 103 :057001.

Rullier-Albenque, F., Colson, D., Forget, A., Thuery, P., and Poissonnet, S. (2010). Hole and electron contributions to the transport properties of $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ single crystals. *Physical Review B*, 81 :224503.

Saito, T., Onari, S., and Kontani, H. (2010). Orbital fluctuation theory in iron pnictides : Effects of As-Fe-As bond angle, isotope substitution, and $Z^2$-orbital pocket on superconductivity. *Physical Review B*, 82 :144510.

Sauer, C. and Blumberg, G. (2010). Screening of the Raman response in multiband superconductors : Application to iron pnictides. *Physical Review B*, 82 :014525.

Scalapino, D. J. (1995). The case for $d_{x2-y2}$ pairing in the cuprate superconductors. *Physics Reports*, 250 :329.

Seidel, P. (2011). Josephson effects in iron based superconductors. *Superconductor Science and Technology*, 24 :043001.

Sekiba, Y., Sato, T., Nakayama, K., Terashima, K., Richard, P., Bowen, J. H., Ding, H., Xu, Y.-M., Li, L. J., Cao, G. H., Xu, Z.-A., and Takahashi, T. (2009). Electronic structure of heavily electron-doped $BaFe_{1.7}Co_{0.3}As_2$ studied by angle-resolved photoemission. *New Journal of Physics*, 11 :25020.

Sekine, T., Jouanne, M., Julien, C., and Balkanski, M. (1990). Light-scattering study of dynamical behavior of antiferromagnetic spins in the layered magnetic semiconductor $FePS_3$. *Physical Review B*, 42 :8382.

Selte, K., Kjekshus, A., and Andresen, A. F. (1972). Magnetic Structure and Properties of FeAs. *Acta Chemica Scandinavica*, 26 :3101.

Shimojima, T., Ishizaka, K., Ishida, Y., Katayama, N., Ohgushi, K., Kiss, T., Okawa, M., Togashi, T., Wang, X.-Y., Chen, C.-T., Watanabe, S., Kadota, R., Oguchi, T., Chainani, A., and Shin, S. (2010). Orbital-Dependent Modifications of Electronic Structure across the Magnetostructural Transition in $BaFe_2As_2$. *Physical Review Letters*, 104 :057002.

Shirage, P. M., Kihou, K., Lee, C.-H., Kito, H., Eisaki, H., and Iyo, A. (2010). Superconductivity at 28.3 and 17.1 K in $(Ca_4Al_2O_{6-y})(Fe_2Pn_2)$ (Pn=As and P). *Applied Physics Letters*, 97 :172506.

Shishido, H., Bangura, A. F., Coldea, A. I., Tonegawa, S., Hashimoto, K., Kasahara, S., Rourke, P. M. C., Ikeda, H., Terashima, T., Settai, R., Onuki, Y., Vignolles, D.,

Proust, C., Vignolle, B., McCollam, A., Matsuda, Y., Shibauchi, T., and Carrington, A. (2010). Evolution of the Fermi Surface of $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ on Entering the Superconducting Dome. *Physical Review Letters*, 104 :057008.

Si, Q. and Abrahams, E. (2008). Strong Correlations and Magnetic Frustration in the High $T_c$ Iron Pnictides. *Physical Review Letters*, 101 :076401.

Singh, D. J. and Du, M.-H. (2008). Density Functional Study of $LaFeAsO_{1-x}F_x$ : A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism. *Physical Review Letters*, 100 :237003.

Stewart, G. R. (1984). Heavy-fermion systems. *Reviews of Modern Physics*, 56 :755.

Sugai, S., Mizuno, Y., Kiho, K., Nakajima, M., Lee, C., Iyo, A., Eisaki, H., and Uchida, S. (2010a). Pairing symmetry of the multiorbital pnictide superconductor $BaFe_{1.84}Co_{0.16}As_2$ from Raman scattering. *Physical Review B*, 82 :140504.

Sugai, S., Mizuno, Y., Watanabe, R., Kawaguchi, T., Takenaka, K., Ikuta, H., Takayanagi, Y., Hayamizu, N., and Sone, Y. (2010b). Magnetic and Electronic Raman Scattering at the Nodal Spin-Density-Wave Transition in $BaFe_2As_2$. *arXiv*, 1010.6151.

Sugimoto, K., Kaneshita, E., and Tohyama, T. (2011). Origin of In-Plane Anisotropy in Optical Conductivity for Antiferromagnetic Metallic Phase of Iron Pnictides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80 :033706.

Sun, G., Sun, D., Konuma, M., Popovich, P., Boris, A., Peng, J., Choi, K.-Y., Lemmens, P., and Lin, C. (2011). Single Crystal Growth and Effect of Doping on Structural, Transport and Magnetic Properties of $A_{1-x}K_xFe_2As_2$ (A = Ba, Sr). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 10948 :1123.

Sushkov, A., Tchernyshyov, O., Ratcliff, W., Cheong, S., and Drew, H. (2005). Probing Spin Correlations with Phonons in the Strongly Frustrated Magnet $ZnCr_2O_4$. *Physical Review Letters*, 94 :137202.

Takahashi, H., Igawa, K., Arii, K., Kamihara, Y., Hirano, M., and Hosono, H. (2008). Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $LaO_{1-x}F_xFeAs$. *Nature*, 453 :376.

Takeshita, S., Kadono, R., Hiraishi, M., Miyazaki, M., Koda, A., Matsuishi, S., and Hosono, H. (2009). Insular Superconductivity in a Co-Doped Iron Pnictide $CaFe_{1-x}Co_xAsF$. *Physical Review Letters*, 103 :027002.

Tanatar, M., Ni, N., Thaler, A., Bud'ko, S., Canfield, P., and Prozorov, R. (2010a). Pseudogap and its critical point in the heavily doped $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ from c-axis resistivity measurements. *Physical Review B*, 82 :134528.

Tanatar, M. A., Blomberg, E. C., Kreyssig, A., Kim, M. G., Ni, N., Thaler, A., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Goldman, A. I., Mazin, I. I., and Prozorov, R. (2010b). Uniaxial-strain mechanical detwinning of $CaFe_2As_2$ and $BaFe_2As_2$ crystals : Optical and transport study. *Physical Review B*, 81 :184508.

Tanatar, M. A., Reid, J.-P., Shakeripour, H., Luo, X. G., Doiron-Leyraud, N., Ni, N., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Prozorov, R., and Taillefer, L. (2010c). Doping Dependence of Heat Transport in the Iron-Arsenide Superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ :

From Isotropic to a Strongly k-Dependent Gap Structure. *Physical Review Letters*, 104 :067002.

Tchernyshyov, O., Moessner, R., and Sondhi, S. (2002). Order by Distortion and String Modes in Pyrochlore Antiferromagnets. *Physical Review Letters*, 88 :067203.

Teague, M. L., Drayna, G. K., Lockhart, G. P., Cheng, P., Shen, B., Wen, H.-H., and Yeh, N.-C. (2011). Measurement of a Sign-Changing Two-Gap Superconducting Phase in Electron-Doped $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ Single Crystals Using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106 :087004.

Terasaki, N., Mukuda, H., Yashima, M., Kitaoka, Y., Miyazawa, K., Shirage, P. M., Kito, H., Eisaki, H., and Iyo, A. (2008). Spin Fluctuations and Unconventional Superconductivity in the Fe-Based Oxypnictide Superconductor $LaFeAsO_{0.7}$ Probed by $^{57}$Fe-NMR. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 :13701.

Terashima, K., Sekiba, Y., Bowen, J. H., Nakayama, K., Kawahara, T., Sato, T., Richard, P., Xu, Y.-M., Li, L. J., Cao, G. H., Xu, Z.-A., Ding, H., and Takahashi, T. (2009). Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 :7330.

Terashima, T., Kurita, N., Tomita, M., Kihou, K., Lee, C.-H., Tomioka, Y., Ito, T., Iyo, A., Eisaki, H., Liang, T., Nakajima, M., Ishida, S., Uchida, S.-i., Harima, H., and Uji, S. (2011). Complete Fermi Surface in $BaFe_2As_2$ Observed via Shubnikov de Haas Oscillation Measurements on Detwinned Single Crystals. *Physical Review Letters*, 107 :176402.

Tinkham, M. and McKay, G. (2003). *Group Theory and Quantum Mechanics*. Dover Publications.

Tortello, M., Daghero, D., Ummarino, G., Stepanov, V., Jiang, J., Weiss, J., Hellstrom, E., and Gonnelli, R. (2010). Multigap Superconductivity and Strong Electron-Boson Coupling in Fe-Based Superconductors : A Point-Contact Andreev-Reflection Study of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ Single Crystals. *Physical Review Letters*, 105 :237002.

Townsend, P. and Sutton, J. (1962). Investigation by Electron Tunneling of the Superconducting Energy Gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb. *Physical Review*, 128 :591.

Trey, P., Gygax, S., and Jan, J. P. (1973). Anisotropy of the Ginzburg-Landau parameter in $NbSe_2$. *Journal of Low Temperature Physics*, 11 :421.

Tsuei, C. C. and Kirtley, J. R. (2000). Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 72 :969.

Tu, J., Li, J., Liu, W., Punnoose, A., Gong, Y., Ren, Y., Li, L., Cao, G., Xu, Z., and Homes, C. (2010). Optical properties of the iron arsenic superconductor $BaFe_{1.85}Co_{0.15}As_2$. *Physical Review B*, 82 :174509.

Utfeld, C., Laverock, J., Haynes, T. D., Dugdale, S. B., Duffy, J. A., Butchers, M. W., Taylor, J. W., Giblin, S. R., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Fisher, I. R., Itou, M., and Sakurai, Y. (2010). Bulk electronic structure of optimally doped $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. *Physical Review B*, 81 :064509.

Valenzuela, B., Bascones, E., and Calderón, M. J. (2010). Conductivity Anisotropy in the Antiferromagnetic State of Iron Pnictides. *Physical Review Letters*, 105 :207202.

van Heumen, E., Huang, Y., de Jong, S., Kuzmenko, A. B., Golden, M. S., and van der Marel, D. (2010). Optical properties of $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$. *Europhysics Letters*, 90 :37005.

Ványolos, A., Dóra, B., and Virosztek, A. (2010). Infrared and electronic Raman response of coexisting d-wave density wave and d-wave superconductivity. *The European Physical Journal B*, 77 :65.

Vorontsov, A., Vavilov, M., and Chubukov, A. (2009). Interplay between magnetism and superconductivity in the iron pnictides. *Physical Review B*, 79 :060508.

Vorontsov, A. B., Vavilov, M. G., and Chubukov, A. V. (2010). Superconductivity and spin-density waves in multiband metals. *Physical Review B*, 81 :174538.

Wadati, H., Elfimov, I., and Sawatzky, G. (2010). Where Are the Extra d Electrons in Transition-Metal-Substituted Iron Pnictides ? *Physical Review Letters*, 105 :157004.

Wang, C., Li, L., Chi, S., Zhu, Z., Ren, Z., Li, Y., Wang, Y., Lin, X., Luo, Y., Jiang, S., Xu, X., Cao, G., and Xu, Z. (2008a). Thorium-doping induced superconductivity up to 56 K in $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$. *Europhysics Letters*, 83 :67006.

Wang, F., Zhai, H., Ran, Y., Vishwanath, A., and Lee, D.-H. (2009). Functional Renormalization-Group Study of the Pairing Symmetry and Pairing Mechanism of the FeAs-Based High-Temperature Superconductor. *Physical Review Letters*, 102 :047005.

Wang, X., Liu, Q., Lv, Y., Gao, W., Yang, L., Yu, R., Li, F., and Jin, C. (2008b). The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications*, 148 :538.

Watanabe, T., Yanagi, H., Kamiya, T., Kamihara, Y., Hiramatsu, H., Hirano, M., and Hosono, H. (2007). Nickel-Based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure, LaNiOP. *Inorganic Chemistry*, 46 :7719.

Wen, H.-H., Mu, G., Fang, L., Yang, H., and Zhu, X. (2008). Superconductivity at 25 K in hole-doped $(La_{1-x}Sr_x)FeAs$. *Europhysics Letters*, 82 :17009.

Williams, T. J., Aczel, A. A., Baggio-Saitovitch, E., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Carlo, J. P., Goko, T., Munevar, J., Ni, N., Uemura, Y. J., Yu, W., and Luke, G. M. (2009). Muon spin rotation measurement of the magnetic field penetration depth in $Ba(Fe_{0.926}Co_{0.074})_2As_2$ : Evidence for multiple superconducting gaps. *Physical Review B*, 80 :094501.

Wilson, S., Yamani, Z., Rotundu, C., Freelon, B., Bourret-Courchesne, E., and Birgeneau, R. (2009). Neutron diffraction study of the magnetic and structural phase transitions in $BaFe_2As_2$. *Physical Review B*, 79 :184519.

Wilson, S. D., Yamani, Z., Rotundu, C. R., Freelon, B., Valdivia, P. N., Bourret-Courchesne, E., Lynn, J. W., Chi, S., Hong, T., and Birgeneau, R. J. (2010). Antiferromagnetic critical fluctuations in $BaFe_2As_2$. *Physical Review B*, 82 :144502.

Wu, D., Barisic, N., Kallina, P., Faridian, A., Gorshunov, B., Drichko, N., Li, L. J., Lin, X., Cao, G. H., Xu, Z. A., Wang, N. L., and Dressel, M. (2010). Optical investigations of the normal and superconducting states reveal two electronic subsystems in iron pnictides. *Physical Review B*, 81 :100512.

Wu, J., Phillips, P., and Castro Neto, A. (2008). Theory of the Magnetic Moment in Iron Pnictides. *Physical Review Letters*, 101 :126401.

Yamada, I. and Onda, H. (1994). Light scattering from magnetic-energy fluctuations in the one-dimensional Heisenberg antiferromagnet $KCuF_3$. *Physical Review B*, 49 :1048.

Yamashita, Y. and Ueda, K. (2000). Spin-Driven Jahn-Teller Distortion in a Pyrochlore System. *Physical Review Letters*, 85 :4960.

Yanagi, Y., Yamakawa, Y., Adachi, N., and Ono, Y. (2010). Orbital Order, Structural Transition, and Superconductivity in Iron Pnictides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79 :123707.

Yeh, K.-W., Huang, T.-W., lin Huang, Y., Chen, T.-K., Hsu, F.-C., Wu, P. M., Lee, Y.-C., Chu, Y.-Y., Chen, C.-L., Luo, J.-Y., Yan, D.-C., and Wu, M.-K. (2008). Tellurium substitution effect on superconductivity of the $\alpha$-phase iron selenide. *Europhysics Letters*, 84 :37002.

Yi, M., Lu, D., Chu, J.-H., Analytis, J. G., Sorini, A. P., Kemper, A. F., Moritz, B., Mo, S.-K., Moore, R. G., Hashimoto, M., Lee, W.-S., Hussain, Z., Devereaux, T. P., Fisher, I. R., and Shen, Z.-X. (2011). Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ above the spin density wave transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 :6878.

Yi, M., Lu, D. H., Analytis, J. G., Chu, J.-H., Mo, S.-K., He, R.-H., Hashimoto, M., Moore, R. G., Mazin, I. I., Singh, D. J., Hussain, Z., Fisher, I. R., and Shen, Z.-X. (2009). Unconventional electronic reconstruction in undoped $(Ba, Sr)Fe_2As_2$ across the spin density wave transition. *Physical Review B*, 80 :174510.

Yildirim, T. (2008). Origin of the 150-K Anomaly in LaFeAsO : Competing Antiferromagnetic Interactions, Frustration, and a Structural Phase Transition. *Physical Review Letters*, 101 :057010.

Yildirim, T. (2009). Frustrated magnetic interactions, giant magneto-elastic coupling, and magnetic phonons in iron-pnictides. *Physica C : Superconductivity*, 469 :425.

Yin, Y., Zech, M., Williams, T. L., Wang, X. F., Wu, G., Chen, X. H., and Hoffman, J. E. (2009). Scanning Tunneling Spectroscopy and Vortex Imaging in the Iron Pnictide Superconductor $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$. *Physical Review Letters*, 102 :097002.

Yin, Z. P., Haule, K., and Kotliar, G. (2011). Magnetism and charge dynamics in iron pnictides. *Nature Physics*, 7 :294.

Yin, Z. P., Lebègue, S., Han, M. J., Neal, B. P., Savrasov, S. Y., and Pickett, W. E. (2008). Electron-Hole Symmetry and Magnetic Coupling in Antiferromagnetic LaFeAsO. *Physical Review Letters*, 101 :047001.

Yndurain, F. and Soler, J. M. (2009). Anomalous electron-phonon interaction in doped LaFeAsO : First-principles calculations. *Physical Review B*, 79 :134506.

You, Y.-Z., Yang, F., Kou, S.-P., and Weng, Z.-Y. (2011). Magnetic and superconducting instabilities in a hybrid model of itinerant/localized electrons for iron pnictides. *Physical Review B*, 84 :054527.

Zbiri, M., Mittal, R., Rols, S., Su, Y., Xiao, Y., Schober, H., Chaplot, S. L., Johnson, M., Chatterji, T., Inoue, Y., Matsuishi, S., Hosono, H., and Brueckel, T. (2010). Magnetic lattice dynamics of the oxygen-free FeAs pnictides : how sensitive are phonons to magnetic ordering ? *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22 :315701.

Zbiri, M., Schober, H., Johnson, M., Rols, S., Mittal, R., Su, Y., Rotter, M., and Johrendt, D. (2009). Ab initio lattice dynamics simulations and inelastic neutron scattering spectra for studying phonons in $BaFe_2As_2$ : Effect of structural phase transition, structural relaxation, and magnetic ordering. *Physical Review B*, 79 :064511.

Zhang, J., Sknepnek, R., and Schmalian, J. (2010). Spectral analysis for the iron-based superconductors : Anisotropic spin fluctuations and fully gapped $s\pm$ -wave superconductivity. *Physical Review B*, 82 :134527.

Zhang, X., Oh, Y., Liu, Y., Yan, L., Kim, K., Greene, R., and Takeuchi, I. (2009). Observation of the Josephson Effect in $Pb/Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ Single Crystal Junctions. *Physical Review Letters*, 102 :147002.

Zhang, Y., Chen, F., He, C., Zhou, B., Xie, B. P., Fang, C., Tsai, W. F., Chen, X. H., Hayashi, H., Jiang, J., Iwasawa, H., Shimada, K., Namatame, H., Taniguchi, M., Hu, J. P., and Feng, D. L. (2011). Orbital characters of bands in the iron-based superconductor $BaFe_{1.85}Co_{0.15}As_2$. *Physical Review B*, 83 :054510.

Zhao, J., Huang, Q., de la Cruz, C., Li, S., Lynn, J. W., Chen, Y., Green, M. A., Chen, G. F., Li, G., Li, Z., Luo, J. L., Wang, N. L., and Dai, P. (2008). Structural and magnetic phase diagram of $CeFeAsO_{1-x}F_x$ and its relation to high-temperature superconductivity. *Nature materials*, 7 :953.

Zhi-An, R., Wei, L., Jie, Y., Wei, Y., Xiao-Li, S., Guang-Can, C., Xiao-Li, D., Li-Ling, S., Fang, Z., and Zhong-Xian, Z. (2008). Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $SmO_{1-x}F_xFeAs$. *Chinese Physics Letters*, 25 :2215.

Zhou, S., Kotliar, G., and Wang, Z. (2011). Extended Hubbard model of superconductivity driven by charge fluctuations in iron pnictides. *Physical Review B*, 84 :140505.

Zhu, X., Han, F., Mu, G., Cheng, P., Shen, B., Zeng, B., and Wen, H.-H. (2009). Transition of stoichiometric $Sr_2VO_3FeAs$ to a superconducting state at 37.2 K. *Physical Review B*, 79 :220512.

Zimmer, B. (1995). The rate earth transition metal phosphide oxides LnFePO, LnRuPO and LnCoPO with ZrCuSiAs type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 229 :238.